IOAN GRECU

TEODOR GOINA

CHIMIE ANORGANICĂ

EDITURA DIDACTICĂ ŞI PEDAGOGICĂ, BUCUREŞTI – 1982

MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI ÎNVĂȚĂMÎNTULUI

prof. dr. doc. IOAN GRECU
Institutul medico-farmaceutic
Cluj-Napoca

prof. dr. TEODOR GOINA
Institutul medico-farmaceutic
Tîrgu Mureș

CHIMIE ANORGANICĂ

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ – BUCUREȘTI

Lucrarea a fost analizată și aprobată de colectivul catedrei de specialitate, de conducerile facultăților și a institutului de medicină și farmacie din Cluj-Napoca și semnată de prof. dr. doc. **Dumitru Negoiu.**

Redactor: ing. **Mariana Rodica Cărbunar**
Tehnoredactor: **Ana Țimpău**
Grafician: **Nicolae Sîrbu**

CUPRINS

Partea întîi

NOȚIUNI FUNDAMENTALE DE CHIMIE

1

ELEMENTE CHIMICE. CLASIFICARE

1.1. GENERALITĂȚI

Totalitatea atomilor de aceeași specie formează un *element chimic.* În stare liberă, elementele nu se pot găsi decît sub formă de substanțe simple, formate din molecule rezultate din unirea atomilor de același fel. Se cunosc astăzi 105 elemente, dintre care 90 se găsesc în stare liberă sau în compuși și intră în compoziția substanțelor existente în natură, celelalte fiind obținute pe cale artificială.

Atomii fiecărui element se caracterizează prin *numărul atomic Z*, care reprezintă poziția elementului în sistemul periodic, numărul sarcinilor pozitive din nucleu și implicit numărul total al electronilor și prin *numărul de masă A*, care reprezintă numărul total al nucleonilor.

Majoritatea elementelor chimice nu sînt unitare, ele sînt amestecuri de două sau mai multe specii atomice cu mase diferite, denumite izotopi, puși în evidență, pentru prima oară, la elementele radioactive naturale. Avînd același *Z*, dar *A* diferit, izotopii aceluiași element ocupă același loc în sistemul periodic, deci prezintă aceleași proprietăți chimice. Din cele 90 de elemente naturale cunoscute, numai 23 sînt *elemente unitare* sau *pure*, adică formate dintr-o singură specie de atomi. Ele sînt: Be, F, Na, Al, P, I, Sc, V, Mo, Co, As, Y, Nb, Rh, Cs, La, Pr, Tb, Ho, Tu, Ta, Au, Bi.

Descoperirea izotopilor a făcut posibilă definirea mai exactă a noțiunii de *element chimic*, prin care trebuie să se înțeleagă *totalitatea speciilor de atomi ale căror nuclee au același Z, același număr de sarcini pozitive, numărul de masă A putînd fi același (elemente unitare) sau diferit (elemente mixte).*

1.2. RĂSPÎNDIREA ELEMENTELOR ÎN NATURĂ

În scoarța terestră care înglobează *litosfera, atmosfera* și *hidrosfera*, elementele se găsesc răspîndite în proporții, care variază de la 49,40% la oxigen, la $4 \cdot 10^{-17}$% pentru radon (tab.1.1.).

În funcție de răspîndirea lor în natură și de concentrația minereurilor sau mineralelor în zăcăminte accesibile exploatării lor, elementele sînt grupate de obicei, în trei clase: *comune, rare și foarte rare* (fig. 1.1).

Tabelul 1.1.

Abundența elementelor în scoarța pămîntului (inclusiv apa și aerul pînă la adîncimea de circa 16 km, procente de masă)

Element	Abundență	Total
1. Oxigen	49,4	99,50
2. Siliciu	25,75	
3. Aluminiu	7,51	
4. Fier	4,7	
5. Calciu	4,39	
6. Sodiu	2,64	
7. Potasiu	2,40	
8. Magneziu	1,94	
9. Hidrogen	0,88	
10. Titan	0,58	
11. Clor	0,19	
12. Fosfor	0,12	
13. Carbon	0,087	0,45
14. Mangan	0,085	
15. Sulf	0,048	
16. Bariu	0,047	
17. Crom	0,033	
18. Azot	0,030	
19. Fluor	0,027	
20. Zirconiu	0,023	
21. Zinc	0,02	
22. Nichel	0,018	
23. Stronțiu	0,017	
24. Vanadiu	0,016	
25. Cupru	0,010	0,04
26. Wolfram	0,0055	
27. Ytriu	0,005	
28. Litiu	0,005	
29. Rubidiu	0,0034	
30. Hafniu	0,0025	
31. Toriu	0,0025	
32. Ceriu	0,0022	
33. Plumb	0,002	
34. Cobalt	0,0018	
35. Bor	0,0014	
36. Neodim	0,0012	
37. Molibden	$7,2 \cdot 10^{-4}$	
38. Brom	$6,10^{-4}$	
39. Staniu	$6,10^{-4}$	
40. Scandiu	$6 \cdot 10^{-4}$	
41. Arsen	$5,5 \cdot 10^{-4}$	
42. Beriliu	$5 \cdot 10^{-4}$	
43. Galiu	$5 \cdot 10^{-4}$	
44. Lantan	$5 \cdot 10^{-4}$	
45. Samariu	$5 \cdot 10^{-4}$	
46. Gadoliniu	$5 \cdot 10^{-4}$	
47. Disprosiu	$5 \cdot 10^{-4}$	
48. Yterbiu	$5 \cdot 10^{-4}$	
50. Argon	$3,6 \cdot 10^{-4}$	
51. Praseodim	$3,5 \cdot 10^{-4}$	
52. Lutețiu	$1 \cdot 10^{-4}$	
53. Germaniu	$1 \cdot 10^{-4}$	
54. Seleniu	$8 \cdot 10^{-5}$	
55. Cesiu	$7 \cdot 10^{-5}$	
56. Terbiu	$7 \cdot 10^{-5}$	
57. Holmiu	$7 \cdot 10^{-5}$	
58. Tuliu	$7 \cdot 10^{-5}$	
59. Niobiu	$4 \cdot 10^{-5}$	
60. Antimoniu	$4.3 \cdot 10^{-5}$	
61. Uraniu	$2 \cdot 10^{-5}$	
62. Platin	$2 \cdot 10^{-5}$	
63. Europiu	$1.4 \cdot 10^{-5}$	
64. Tantal	$1.2 \cdot 10^{-5}$	
65. Cadmiu	$1.1 \cdot 10^{-5}$	
66. Indiu	$1 \cdot 10^{-5}$	
67. Taliu	$1 \cdot 10^{-5}$	
68. Iod	$6 \cdot 10^{-6}$	
69. Paladiu	cca $5 \cdot 10^{-6}$	
70. Osmiu	cca $5 \cdot 10^{-6}$	
71. Ruteniu	cca $5 \cdot 10^{-6}$	
72. Argint	$4 \cdot 10^{-6}$	
73. Bismut	$3.4 \cdot 10^{-6}$	
74. Mercur	$2.7 \cdot 10^{-6}$	
75. Iridiu	cca $1 \cdot 10^{-6}$	
76. Rodiu	cca $1 \cdot 10^{-6}$	
77. Telur	cca $1 \cdot 10^{-6}$	
78. Aur	$5 \cdot 10^{-7}$	
79. Neon	$5 \cdot 10^{-7}$	
80. Heliu	$4,2 \cdot 10^{-7}$	
81. Reniu	cca $1 \cdot 10^{-7}$	
82. Kripton	$1,9 \cdot 10^{-8}$	
83. Xenon	$2,4 \cdot 10^{-9}$	
84. Radiu	$7 \cdot 10^{-12}$	
85. Protactiniu	$2,6 \cdot 10^{-12}$	
86. Actiniu	$2,3 \cdot 10^{-14}$	
87. Poloniu	$1,4 \cdot 10^{-15}$	
88. Radon	$4 \cdot 10^{-17}$	

* Cu excepția primelor 12 elemente care formează 99,5% din totalul lor, abundența celorlalte elemente este mai bine exprimată în g/tonă rocă din scoarță:

mai puțin de 1 000 g/t; elementele cuprinse între carbon-vanadiu (13–24);
mai puțin de 100 g/t: elementele cuprinse între cupru-neodim (25–36);
mai punțin de 10 g/t: elementele cuprinse între molibden-germaniu (37–53);
mai puțin de 1 g/t; elementele cuprinse între seleniu-taliu (54–67)
de ordinul mg/t: elementele cuprinse între iod-xenon (68–83).
de ordinul mg/1 000 t: elementele cuprinse între radiu-radon (84–88).

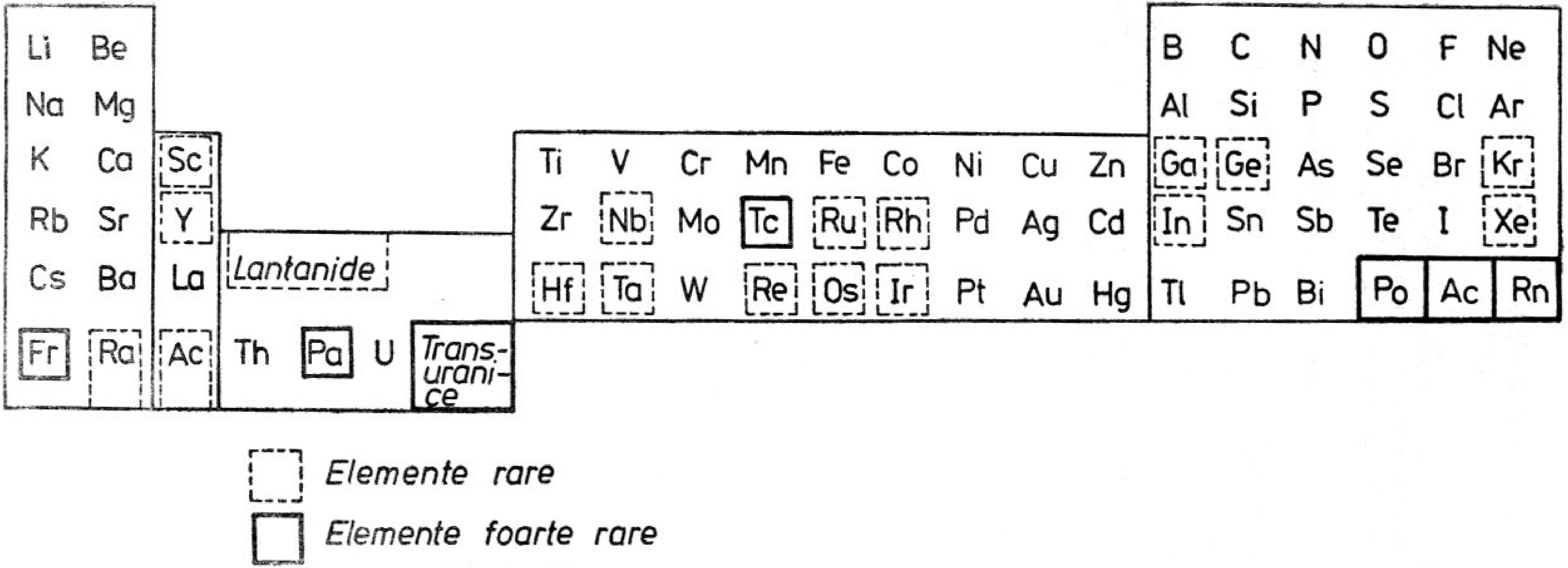


Fig. 1.1. Clasificarea elementelor după răspîndirea lor în natură.

1.3. CLASIFICAREA ȘI PERIODICITATEA PROPRIETĂȚILOR ELEMENTELOR

Elementele chimice sînt *clasificate pe baza legii periodicității*, după care proprietățile lor generale sînt funcții periodice ale numărului lor atomic, într-un sistem periodic, reprezentat grafic în forma lui scurtă (fig. 1.2), sau lungă (fig. 1.3).

Forma actuală, scurtă, a sistemului periodic cuprinde 8 grupe și 7 perioade.

O grupă cuprinde toate elementele cu proprietăți înrudite ce se găsesc în aceeași coloană verticală. Ele se împart în *grupe principale* și *grupe secundare* sau *subgrupe*.

O perioadă conține toate elementele succesive (Z — crescător), neasemănătoare, care se găsesc în același șir orizontal, începînd cu primul element care urmează după un gaz rar și terminînd cu gazul rar următor. Numărul elementelor în perioade este de 2, 8, 8, 18, 18, 32, 32; în perioada a 7-a sînt cunoscute elementele cu Z pînă la 105.

În forma lui lungă (fig. 1.3.) elementele din perioadele lungi sînt așezate în același șir orizontal, din care cauză, grupele principale și secundare se găsesc în locuri diferite.

Proprietățile chimice și unele proprietăți fizice ale elementelor *se repetă periodic* după 2, 8, 18 și 32 elemente, în timp ce Z și A variază monoton. Astfel, *caracterul electrochimic*, adică proprietatea de a cîștiga sau ceda electroni, $E \pm ne^- \rightarrow E^{n\pm}$, variază periodic. *Caracterul electropozitiv*, adică tendința elementelor de a ceda electroni, crește în grupe și scade în perioade cu creșterea lui Z. *Caracterul electronegativ*, adică tendința de a cîștiga electroni, scade în grupe și crește în perioade cu creșterea lui Z.

Periodicitatea stării de oxidare sau a numărului de oxidare ($N.O$) al elementelor față de oxigen, hidrogen și fluor este indicată în tabelul 1.2, iar periodicitatea unor proprietăți fizice ca, raza atomică și energia de ionizare, în figurile 1.4, 1.5.

Tabelul 1.2.

Tipuri de compuși ai elementelor cu hidrogenul, oxigenul și fluorul

Grupa principală	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Formula oxizilor superiori	E_2O	EO	E_2O_3	EO_2	E_2O_5	EO_3	E_2O_7	EO_4
Formula hidrurilor	EH	EH_2	EH_3	EH_4	EH_3	EH_2	EH	—
Formula compușilor cu fluorul	EF	EF_2	EF_3	EF_4	EF_5	EF_6	EF_7	EF_8

Deoarece oglindește legăturile reciproce între elemente, sistemul periodic servește ca bază de studiu a chimiei anorganice și oferă posibilitatea caracterizării unui element după locul ocupat în sistem. Sistemul periodic a fost firul conducător în elaborarea structurii electronice a atomului (Bohr) și este o enciclopedie fizico-chimică extrem de scurtă și exactă (Goldanski).

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

	Grupa I (A / B)	Grupa II (A / B)	Grupa III (B / A)	Grupa IV (B / A)	Grupa V (B / A)	Grupa VI (B / A)	Grupa VII (B / A)	Grupa VIII (B / A)	
				MASELE ATOMICE RELATIVE RAPORTATE la C=12					
1	1 H 1,00797							2 He 4,0025	1.
2	3 Li 6,939	4 Be 9,0122	5 B 10,811	6 C 12,01115	7 N 14,0067	8 O 15,9994	9 F 18,9984	10 Ne 20,183	2
3	11 Na 22,9898	12 Mg 24,312	13 Al 26,9815	14 Si 28,086	15 P 30,0738	16 S 32,064	17 Cl 35,453	18 Ar 39,948	3
4	19 K 39102; 29 Cu 63,54	20 Ca 40 08; 30 Zn 65,37	21 Sc 44 956; 31 Ga 69,72	22 Ti 47 90; 32 Ge 72,59	23 V 50 942; 33 As 74,9216	24 Cr 51 9381; 34 Se 78,96	25 Mn 54 9381; 35 Br 79,909	26 Fe 55,847; 27 Co 58 9332; 28 Ni 58 71; 36 Kr 83,80	4
5	37 Rb 85,47; 47 Ag 107,870	38 Sr 87,62; 48 Cd 112,40	39 Y 88,905; 49 In 114,82	40 Zr 91,22; 50 Sn 118,69	41 Nb 92,906; 51 Sb 121,75	42 Mo 95,94; 52 Te 127,60	43 Tc *[99]; 53 I 126,9044	44 Ru 101,07; 45 Rh 102,905; 46 Pd 106,4; 54 Xe 131,30	5
6	55 Cs 132,905; 79 Au 196 967	56 Ba 137,34; 80 Hg 200 59	57–71 LANTANIDE; 81 Tl 204 37	72 Hf 178,49; 82 Pb 207 19	73 Ta 180,948; 83 Bi 208 980	74 W 138,85; 84 Po *[210]	75 Re 186,2; 85 At *[210]	76 Os 190,2; 77 Ir 192,2; 78 Pt 195,09; 86 Rn *[222]	6
7	87 Fr *[223]	88 Ra *[226]	89 –103 ACTINIDE	104 Ku	105 Ha				7

LANTANIDE	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
	138,91	140,12	140,907	144,24	*[147]	150,35	151,86	157,25	158,924	162,50	164,930	167,26	168,934	173,04	174,97

ACTINIDE	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw
	*[227]	232,04	*[231]	238,03	*[237]	*[242]	*[243]	*[247]	*[247]	*[251]	*[254]	*[253]	*[256]	*[254]	*[257]

*[ ] izotopii cei mai stabili

Fig. 1.2. Sistemul periodic al elementelor (forma scurtă)

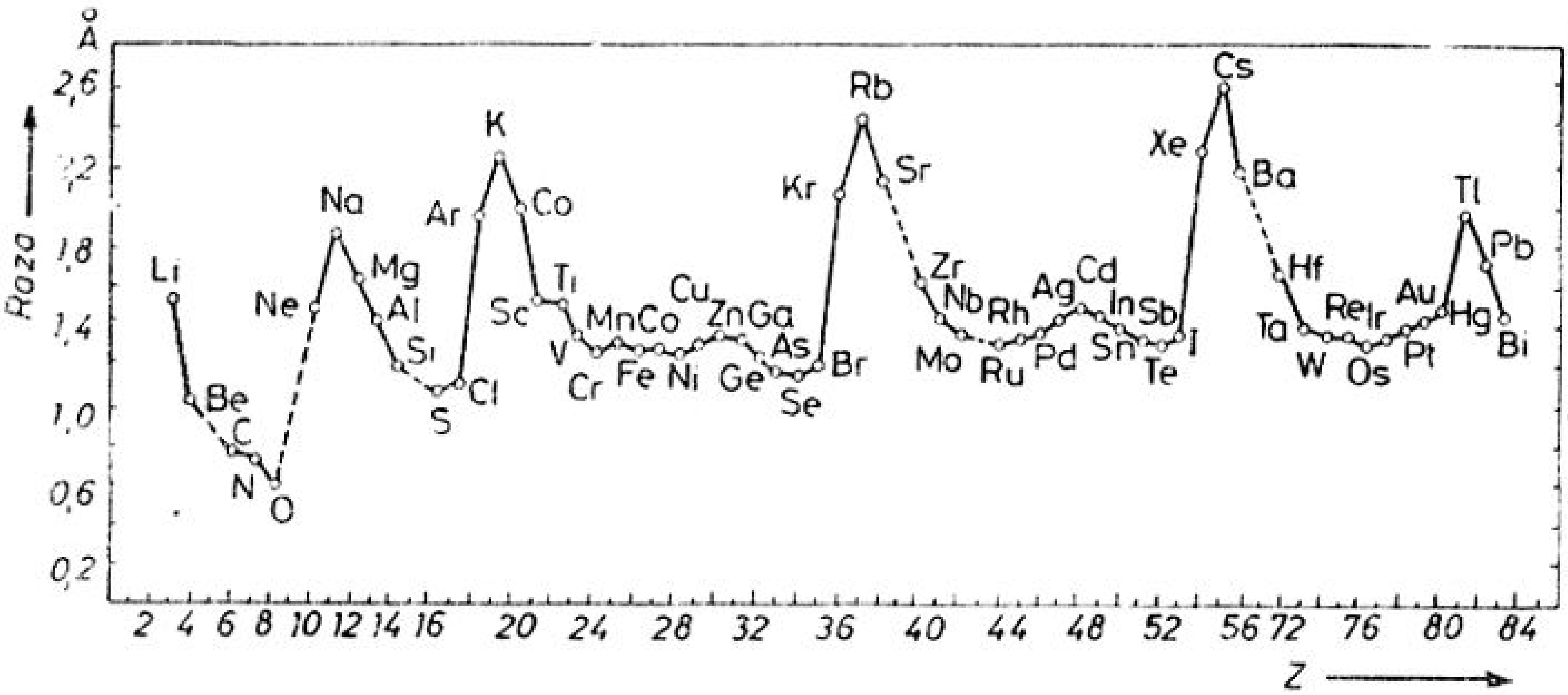


Fig. 1.4. Variația razelor atomice ale elementelor în funcție de Z.

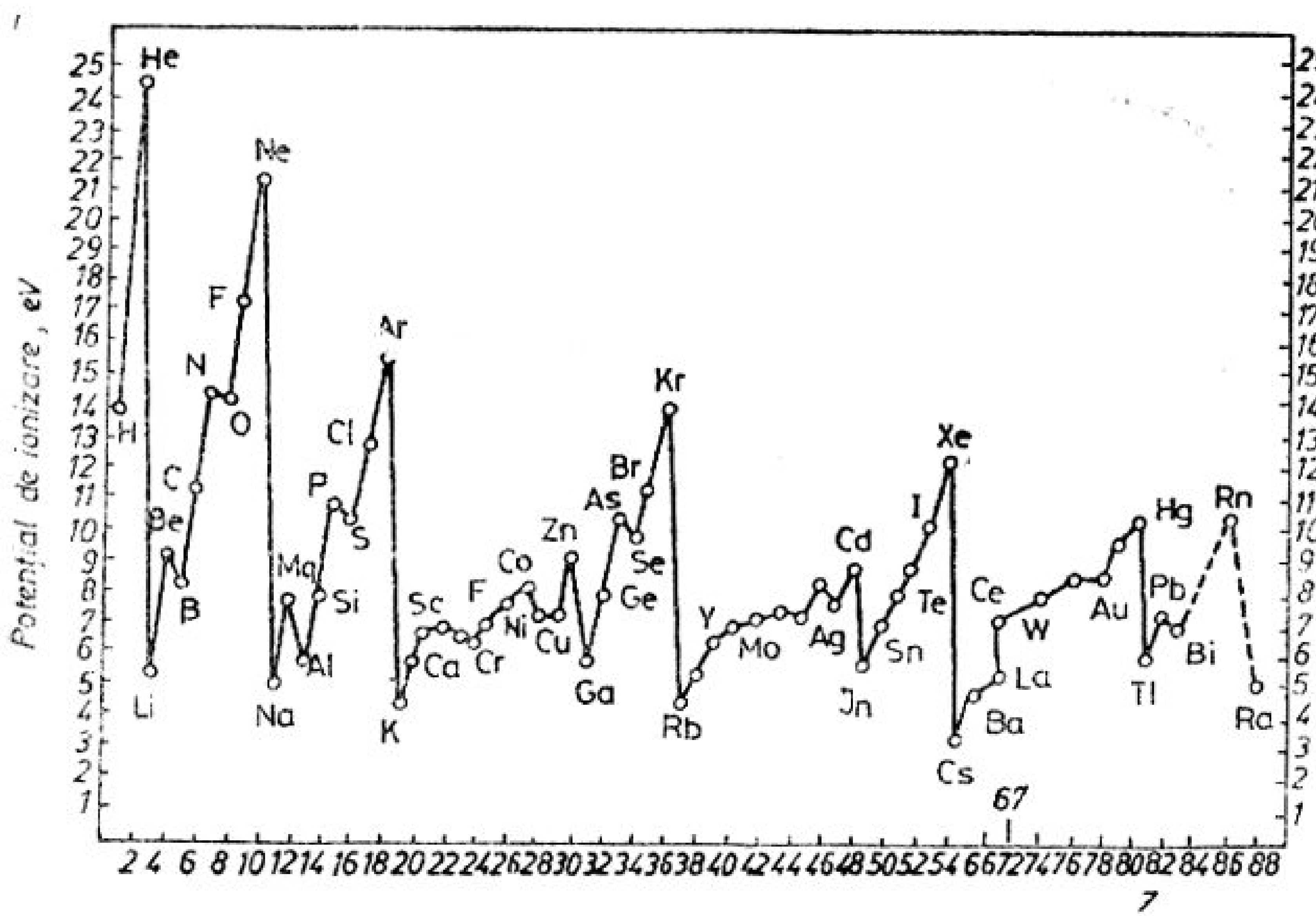


Fig. 1.5. Potențialul (energia) de ionizare al elementelor în funcție de Z.

În filozofie, sistemul periodic a servit și servește la motivarea științifică și la confirmarea materialismului dialectic. Este un exemplu viu de interdependență și transformări, de acumulări în cantitate și salturi în calitate.

2

STRUCTURA ÎNVELIŞULUI DE ELECTRONI AI ATOMILOR

2.1. ECUAŢIA DE UNDĂ

Reprezentarea mişcării electronilor în jurul nucleului pe orbite circulare, deduse din modelul atomic al lui Rutherford (1911), bazat pe principiile mecanicii clasice, cărora Bohr (1913) le-a asociat teoria cuantelor, sau pe orbite eliptice cuantificate (Sommerfeld 1915), nu corespunde realităţii.

În conformitate cu principiile mecanicii cuantice (ondulatorie), mişcarea unui electron cu masa m, care se roteşte cu viteza v, în jurul nucleului, este asociată de o undă tridimensională sau *undă* de Broglie, (fig. 2.1), a cărei lungime de undă λ este legată de cantitatea de mişcare, $m \cdot v$., a particulei, prin *relaţia* lui de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{mv}. \tag{2.1}$$

În cazul celui mai simplu sistem chimic, atomul de hidrogen, format dintr-un proton cu sarcină +1 şi un electron cu sarcină −1, mecanica cuantică arată, că pentru unda tridimensională asociată electronului în mişcare în jurul protonului, este valabilă *ecuaţia de undă a lui* Schrödinger (1926):

$$\boxed{\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - E_p)\psi = 0,} \tag{2.2}$$

în care: h este *constanta* lui Planck; m — masa electronului; E — energia totală a electronului; $E_p = -\frac{e^2}{r}$ energia potenţială; $(E - E_p)$ — energia cinetică a electronului; ψ(psi) — funcţia de undă, dependentă de coordonatele x, y, z, ale electronului, nucleul fiind presupus imobil şi situat în originea acestui sistem de coordonate.

Ecuaţia lui Schrödinger reprezintă *ecuaţia de bază a mecanicii cuantice* şi *leagă funcţia de undă* ψ *în orice punct al spaţiului în jurul nucleului, de energia acestuia.*

Ecuaţia de undă are soluţii numai pentru anumite valori ale energiei totale, E, definite cu ajutorul numerelor cuantice n, l, m, numite *valori proprii*, care reprezintă energiile electronului în stările sale staţionare. Funcţiile de undă corespunzătoare se numesc *funcţii proprii* şi descriu stări posibile ale electronului în atom.

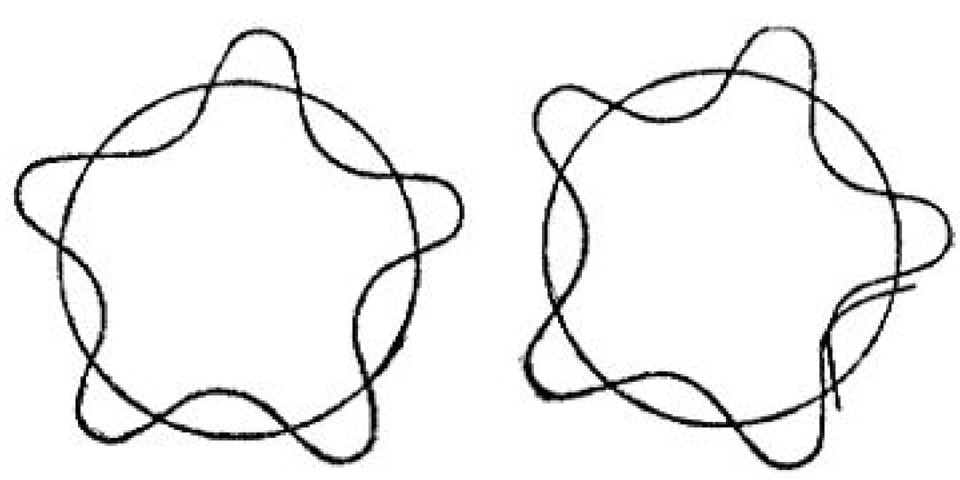


Fig. 2.1. Unde electronice şi orbite electronice: *a* — undă staţionară; *b* — interferenţă

Mecanica cuantică susţine, deci, că tot ceea ce se poate spune despre

o particulă în mişcare se reduce la cunoaşterea unei funcţii matematice complexe de coordonate spaţiale şi de timp, $\psi_{(x,y,z,t)}$, numită *funcţie de undă* sau *funcţie proprie a particulei*. Mecanica cuantică substituie astfel noţiunile de poziţie precisă şi traiectorie, folosite în mecanica clasică şi teoriile cuantice, cu noţiuni probabilistice. Electronul trebuie considerat ca o particulă în mişcare foarte rapidă în spaţiul ce înconjoară nucleul, fără a i se putea indica poziţia sa la un anumit moment dat sau prezenţa sa într-un punct definit prin coordonatele sale. Mai degrabă, trebuie să ne imaginăm nucleul înconjurat de un nor electronic de sarcină negativă, de intensitate variabilă, în raport cu sistemul de axe de coordonate. Mărimea $|\psi^2|$ indică densitatea norului electronic într-un anumit punct al spaţiului, în jurul nucleului, definit prin coordonatele sale.

Dacă în locul unui anumit punct, se consideră un element de volum $dv = d_x d_y d_z$ în jurul punctului de coordonate x, y, z, probabilitatea prezenţei electronului în elementul de volum dv, este dată de $|\psi^2|dv$.

Într-un punct dat în spaţiu, valoarea pătratului amplitudinii funcţiei ψ, adică $|\psi^2|$ este interpretată pentru electron ca o *densitate de sarcină electrică în punctul respectiv*. Probabilitatea întîlnirii electronului într-un anumit punct în spaţiu este maximă în locul în care densitatea sarcinii electrice este maximă. De aceea, electronul poate fi considerat ca fiind extins într-un nor de electricitate negativă *(nor electronic)* a cărui densitate variază din loc în loc.

În starea de maximă stabilitate a atomului de hidrogen (starea fundamentală), funcţia ψ are o simetrie sferică şi probabilitatea prezenţei electronului $|\psi^2|$, este aceeaşi pe toată suprafaţa sferei respective, care are nucleul ca centru. Dacă presupunem că s-ar putea fotografia, la anumite intervale de timp, electronul în mişcarea sa în jurul nucleului şi s-ar suprapune apoi imaginile unele peste altele, s-ar obţine imaginea unui roi de puncte (fig. 2.2, *a*) analog unui *„nor electronic"*, a cărui densitate creşte de la nucleu spre exterior, atingînd densitatea maximă într-o zonă $(r + \Delta r)$, după care descreşte cu creşterea distanţei de la nucleu. *Norul electronic reprezintă probabilitatea* (*P*) *de a găsi electronul în spaţiul din jurul nucleului*, de unde şi denumirea lui şi de *„nor de probabilitate"*. Altă diagramă obişnuită este cea care redă grafic probabilitatea de a găsi electronul într-un strat sferic subţire în jurul nucleului, în funcţie de distanţa r de la nucleu (fig. 2.2, *b*). Se observă că există o probabilitate maximă de a găsi electronul la o distanţă de 0,529 Å de nucleu. Această distanţă, identică cu cea calculată cu *teoria* lui B o h r, s-a numit *raza orbitei fundamentale*.

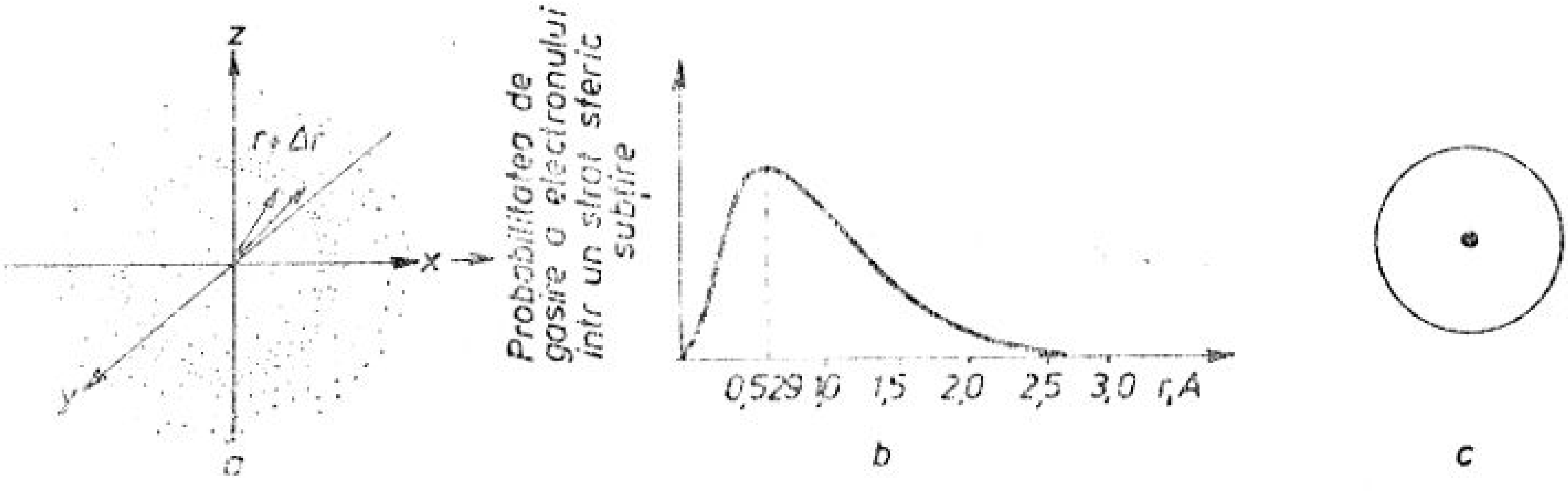
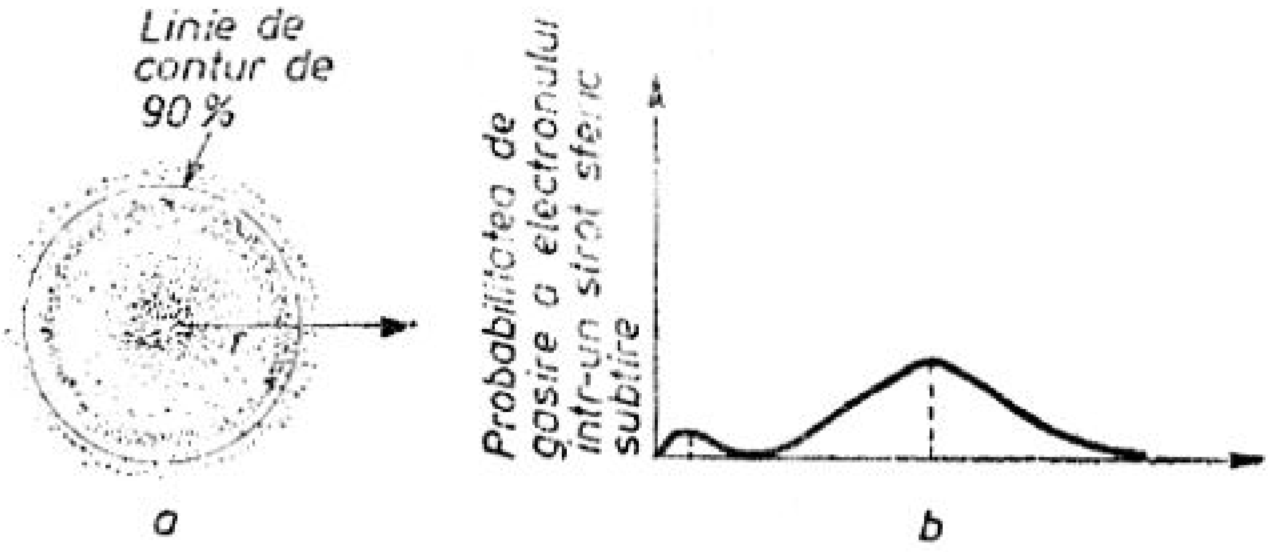


Fig. 2.2. Orbital 1*s*:

a — orbital 1s (regiunea sferică cu cele mai multe puncte corespunde densităţii electronice maxime); *b* — distribuţia probabilităţii densităţii electronice în funcţie de distanţa *r*, de nucleu; *c* — o altă modalitate de reprezentare a unui orbital atomic 1*s*, conturul cercului indică limita proximativă a densităţii de 90% a sarcinii.

Fig. 2.3. Orbital 2*s*:
a — reprezentarea schematică a orbitalului 2*s*; *b* — distribuţia densităţii sarcinei electrice în funcţie de distanţa de nucleu *r*.



Cele relatate ilustrează net diferenţa dintre concepţia ondulatorie şi cea clasică a lui B o h r despre atom. Orbitele circulare sau eliptice din teoria lui B o h r-S o m m e r f e l d exact determinate şi localizate spaţial, sînt înlocuite *în mecanica cuantică* printr-un *nor electronic,* în care probabilitatea de a întîlni electronul este maximă. Electronul conceput ca o sferă mică şi rigidă, precis localizată pe o orbită determinată, reprezintă în mecanica cuantică o *particulă-undă,* cu o repartiţie mai difuză a sarcinii electrice în cadrul norului electronic; prezenţa sa este mai probabilă acolo unde densitatea norului electronic este mai mare (fig. 2.3).

2.2. ORBITALI ATOMICI (OA)

Integrarea ecuaţiei de undă (2.2) şi obţinerea valorilor ψ este posibilă numai pentru *anumite* valori ale energiei totale E a sistemului, numite *valori proprii,* obţinute cu ajutorul numerelor cuantice n, l, m. După valorile E introduse în ecuaţia (2.2) se obţin la integrare mai multe soluţii, fiecare reprezentînd pe ψ ca o funcţie a coordonatelor spaţiale. Soluţiile obţinute, cîte una pentru fiecare număr cuantic n, l, m ($\psi_{n,\,l,\,m}$) se numesc *funcţii de undă orbitale* sau simplu *orbitali atomici, OA* şi definesc fiecare o stare posibilă a electronului în atom, caracterizat prin energia şi geometria sa. *Orbitalii atomici reprezintă* deci *zone de spaţiu în jurul nucleului în care densitatea de probabilitate* (P) *a electronului* $|\psi|^2$ *are o valoare maximă;* *OA* delimitează suprafaţa tridimensională care include circa 90% din densitatea de probabilitate a norului electronic, inclusiv zona de densitate maximă. Un orbital atomic este definit de următoarele numere cuantice:

Numărul cuantic principal n, determină nivelele energetice principale ale atomului, mărimea orbitalilor şi distribuţia radială medie a densităţii electronice în jurul nucleului. El poate avea toate valorile numerelor pozitive întregi de la 1 la n. Nu se cunosc atomi cu $n > 7$. Electronii cu acelaşi număr cuantic principal n se găsesc, aproximativ, la aceeaşi distanţă medie de nucleu şi formează un *strat electronic.*

Numărul cuantic orbital sau azimutal l, caracterizează substraturile de electroni şi determină forma norului electronic, continuitatea, discontinuitatea şi alungirea sa, cu alte cuvinte simetria spaţială şi energia orbitalilor dintr-un substrat. El poate avea toate valorile numerelor întregi între zero şi $n - 1$. Electronii cu acelaşi număr cuantic secundar l, constituie un *substrat electronic.* Notarea acestor orbitali se face, pentru acelaşi număr cuantic principal, cu ajutorul literelor *s, p, d, f, g, h,* care corespund valorilor lui $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5$; electronii care ocupă aceşti orbitali se numesc *electroni s, p, d, f, g, h.*

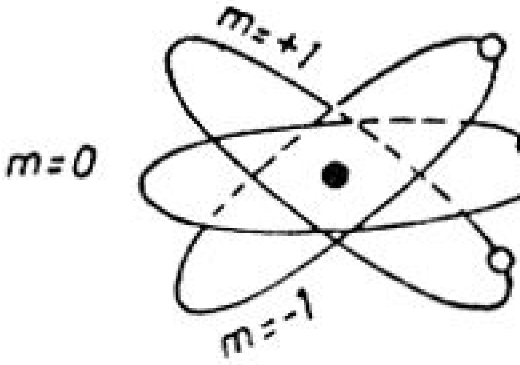


Fig. 2.4. Pozițiile în spațiu ale planului orbital $2p$; $l = 1$; $m = -1,0$ și $+1$

Toți orbitalii cu același număr cuantic n posedă aceeași energie, sînt *degenerați* atîta timp cît ei nu sînt perturbați; de obicei energia orbitalilor din interiorul unui strat crește cu l, dar creșterea este mai puțin pronunțată decît cea de la strat la strat.

Numărul cuantic magnetic, m, caracterizează starea electronului în cîmpuri magnetice și determină momentul magnetic al electronului care ocupă un orbital, adică orientarea în spațiu a planului orbitalului electronic (fig. 2.4). El poate avea toate valorile numerelor întregi cuprinse între $-l$ și $+l$, adică în total poate avea $(2l + 1)$ valori definite.

Numărul cuantic al spinului, s, caracterizează mișcarea de rotație a electronului în jurul propriei sale axe și are valoarea $\pm 1/2$.

S-a demonstrat prin calcul că un strat cu număr cuantic principal n are, n^2 orbitali. Astfel, stratul cu $n = 1; 2; 3; 4; 5$, adică stratul K, respectiv L, M, N are $1^2 = 1$, respectiv $2^2 = 4$; $3^2 = 9$; $4^2 = 16$ orbitali etc.

Orbitalii aceluiași strat sînt caracterizați prin numerele cuantice azimutale l. Pentru un anumit număr cuantic azimutal l, numărul *OA* posibili este egal cu $(2l + 1)$. Astfel, pentru $l = 0, 1, 2, 3$, numărul *OA* va fi egal cu 1, respectiv 3, 5 și 7. Fiecare *OA* poate fi ocupat cu maximum doi electroni cu spini antiparaleli, numiți *electroni cuplați* sau *împerechiați*.

Dacă numărul *OA* posibili pentru un anumit număr cuantic azimutal l este $(2l + 1)$ și fiecare *OA* poate fi ocupat de maximum 2 electroni cuplați, atunci *numărul maxim de electroni dintr-un substrat* este dat de relația: $2(2l + 1)$. Dacă un strat electronic are n^2 *OA* și fiecare *OA* poate fi ocupat de maximum 2 electroni, atunci *numărul maxim de electroni dintr-un strat* (tab. 2.1) este dat de relația: $2n^2$.

Făcînd pe $n = 1, 2, 3, 4$ se obțin *„numerele magice"* 2, 8, 18, 32, care reprezintă tocmai lungimile perioadelor din *tabloul* lui Mendeleev.

Tabelul 2.1 sintetizează datele privind numerele cuantice, *OA*, substraturile și straturile electronice.

Tabelul 2.1

Numere cuantice, orbitali, substraturi și straturi electronice

Strat electronic	n	l	m	*Nr. OA din substrat* $(2l + 1)$	*Natura OA*	*Nr. maxim de* e^- *în OA* $2(2l + 1)$	*Nr. maxim de* e^- *în strat* $2n^2$
K	1	0	0	1	*s*	2	2
L	2	0	0	1	*s*	2	8
		1	−1, 0, 1	3	*p*	6	
M	3	0	0	1	*s*	2	18
		1	−1, 0, 1	3	*p*	6	
			−2, 1, 0, 1, 2	5	*d*	10	
N	4	0	0	1	*s*	2	32
		1	−1, 0, 1	3	*p*	6	
		2	−2, 1, 0, 1, 2	5	*d*	10	
		3	−3, 2, 1, 0, 1, 2, 3	7	*f*	14	

2.3. FORMA ŞI ORIENTAREA ORBITALILOR

OA se deosebesc între ei prin energie, formă şi orientare. Energia orbitalilor este funcţie de numărul cuantic principal n, forma lor, de numărul cuantic azimutal, iar orientarea în spaţiu funcţie de numărul cuantic magnetic m. Orbitalii care aparţin aceluiaşi substrat, făcînd parte din acelaşi strat, au aceleaşi energii şi formă, deosebindu-se între ei numai prin orientarea lor spaţială.

Orbitalii s, caracterizaţi prin $l = 0$ şi $m = 0$, au cea mai mică energie şi cea mai mare stabilitate şi o simetrie sferică (fig. 2.5, *a*).

În starea electronică $n = 1$ şi $l = 0$, densitatea electronică maximă este delimitată de o sferă cu raza de aproximativ 0,55 Å. Orbitalii 2*s* ($n = 2$, $l = 0$) şi 3*s* ($n = 3$, $l = 0$) au densitatea electronică maximă delimitată tot de cîte o sferă cu raze mai mari, concentrice unele faţă de altele. Regiunea de densitate maximă 2*s* este delimitată de regiunea de densitate maximă 1*s*, concentrică ei, printr-o ***suprafaţă nodală***, iar regiunea de densitate maximă 3*s*, de 2*s* prin două suprafeţe nodale (fig. 2.3, *b*). Prin suprafeţe nodale sau noduri se înţeleg suprafeţele la care $|\psi|^2$ tinde către zero. În fiecare strat, indiferent de numărul cuantic principal, există cîte un orbital *s*.

Orbitalii p, caracterizaţi prin $l = 1$; $m = 1$; 0 ; 1, au o simetrie axială şi formă bilobară cu cei doi lobi simetrici, despărţiţi printr-un plan nodal (planul y, z) care trece prin nucleu, în care densitatea electronică este zero şi funcţia de undă a electronilor $\psi = 0$ îşi schimbă semnul. Unul din lobi corespunde regiunii în care funcţia ψ este pozitivă şi se notează cu (+), iar celălalt lob regiunii în care funcţia ψ este negativă şi se notează cu (—). Orbitalii *p* sînt orientaţi în spaţiu, astfel încît să formeze între ei unghiuri de 90°, deci axele lor de simetrie sînt axe de coordonate o_x, o_y şi o_z, perpendiculare una pe alta, care trec prin nucleu. În fiecare strat există 3*OAp*, corespunzători valorilor lui $m(-1$, 0 şi $+1)$; se notează obişnuit cu np_x, np_y şi np_z (fig. 2.5, *b*), după axa de simetrie în jurul căreia se concentrează norul electronic. În mişcarea sa, electronul este deopotrivă distribuit în cei 2 lobi, densitatea electronică fiind nulă în planul nodal.

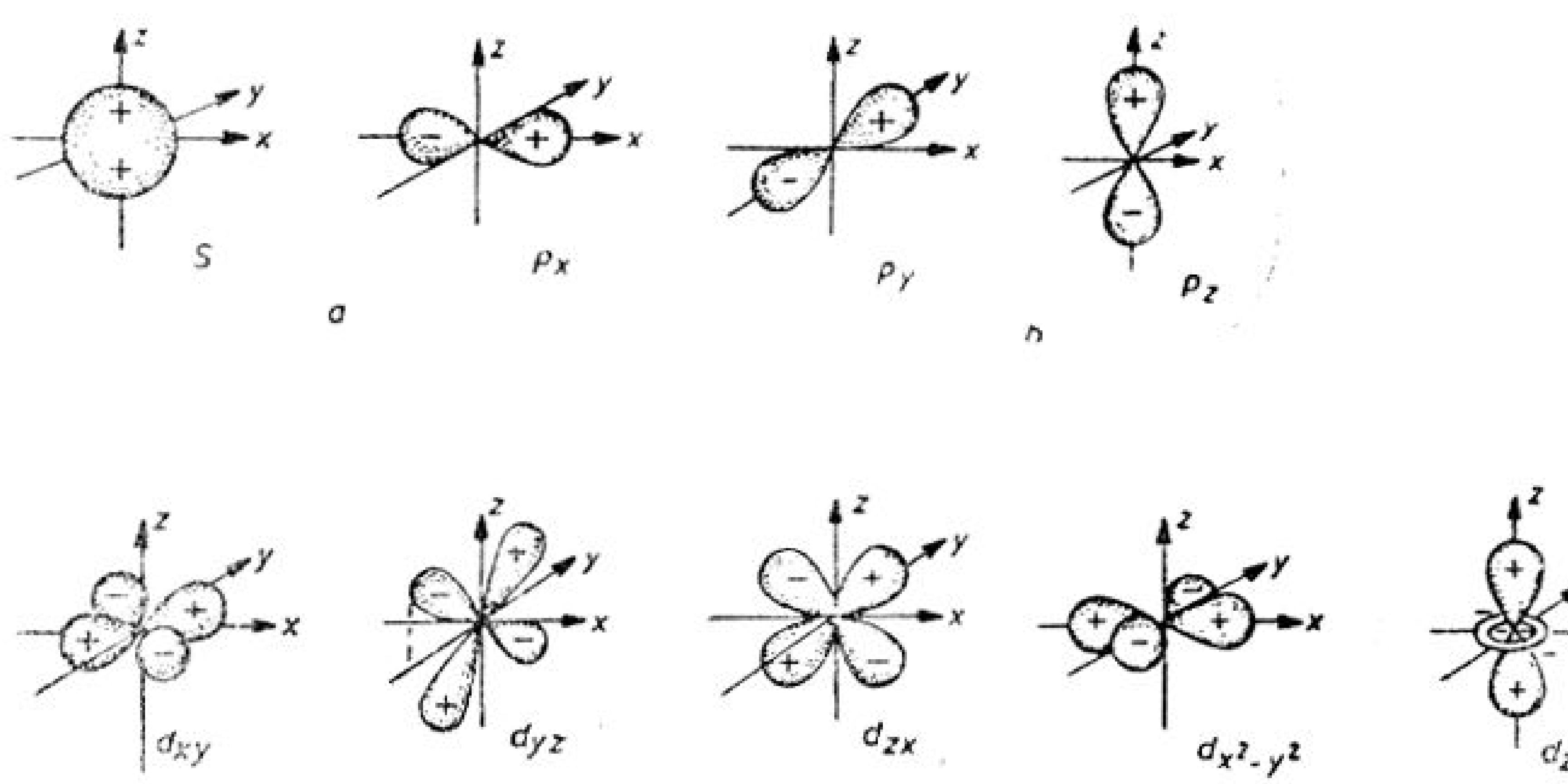


Fig. 2.5. Orbitali atomici:

a — *s*; *b* — p_x, p_y, p_z; *c* — d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}

Orbitalii d, în număr de 5, caracterizați prin $l = 2$, $m = -2, -1, 0, 1$ 2 și notați cu simbolurile d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, $d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2} sînt formați din 4 lobi, orientați în modul indicat în figura 2.5, *c*.

Se observă că orbitalii d_{xy}, d_{yz} și d_{xz} sînt identici, dar se găsesc în planele xy, respectiv yz și xz și au cei patru lobi care alternează ca semn, plus și minus, orientați între cele două axe cu care fac unghiuri de 45°. Orbitalul $d_{x^2-y^2}$ este identic cu orbitalul d_{xy}, dar este rotit cu 45° în jurul axei z, astfel încît lobii săi sînt îndreptați în lungul axelor x și y.

Orbitalul d_{z^2} are lobii pozitivi mari, orientați de-a lungul axei z și lobii negativi mai mici, de-a lungul axelor x și y.

Orbitalii *d* au deci două planuri nodale și semnul lui ψ se schimbă atunci cînd fiecare plan este intersectat.

Orbitalii f, în număr de 7, au o geometrie mai complicată.

2.4. OCUPAREA CU ELECTRONI A ORBITALILOR. CONFIGURAȚIA ELECTRONICĂ A ATOMILOR ELEMENTELOR

Ocuparea cu electroni a orbitalilor atomici se face ținînd seama de principiul stabilității sau de construcție, principiul excluziunii (P a u l i) și de regula lui H u n d.

1) *Principiul stabilității sau de construcție.* Ocuparea cu electroni a orbitalilor atomici se face în ordinea crescîndă a energiei acestora, adică în ordinea: 1*s*, 2*s*, 2*p*, 3*s*, 3*p*, 4*s*, 3*d*, 4*p*, 5*s*, 4*d*, 5*p*, 6*s*, 4*f*, 5*d*, 6*p*, 7*s*, 5*f*, 6*d* etc. (fig. 2.6).

2) *Principiul excluziunii a lui* P a u l i. Într-un atom nu pot exista doi sau mai mulți electroni în aceeași stare energetică, adică cu valori identice a celor 4 numere cuantice. Un orbital atomic poate fi ocupat cu maximum doi electroni cu spin opus.

Fig. 2.6. Niveluri de energie (aproximative) ale orbitalilor

3) *Regula lui* H u n d. Electronii ocupă astfel *OA*, încît numărul electronilor necuplaţi în orbitali de aceeaşi energie (acelaşi n şi l) să fie maxim.

Ordinea completării cu electroni pentru valori identice ale sumei $(n + l)$ este hotărîtă de valoarea cea mai mică a lui n (*regula lui* K l e c h k o w s k i) (tabelul 2.2).

Tabelul 2.2

Regula $(n+l)$ *de completare a nivelelor electronice (Klechkowski)*

n	l	$n + l$	*Substratul*
1	0	1	1*s*
2	0 1	2 3	2*s* 2*p*
3	0 1 2	3 4 5	3*s* 3*p* 3*d*
4	0 1 2 3	4 5 6 7	4*s* 4*p* 4*d* 4*f*

Ordinea de repartiţie a electronilor în straturile şi substraturile atomilor elementelor se poate urmări uşor în figura 2.6. Se observă că diferenţa de energie dintre diferitele straturi care corespund valorii crescînde a nivelelor energetice se micşorează de la stratul *K* la *Q*, cea mai mare diferenţă de energie fiind între *K* şi *L*; începînd cu stratul *N* $(n = 4)$ de energie, are loc o inversare a nivelelor energetice. Astfel, *OA* 3*d* şi 4*s* au niveluri energetice aproape identice, deşi aparţin la straturi electronice diferite; la fel *OA* 4*d* şi 5*s*, 4*f* şi 6*s*, 5*f* şi 7*s*; *OA* 4*d*, are nivele energetice cu puţin superioare *OA* 5*s*, iar *OA* 5*d* şi 4*f*, superioare *OA* 6*s*.

Formularea *configuraţiei electronice* a atomilor elementelor se face indicînd:

— stratul electronic cu ajutorul cifrelor 1, 2, 3..., care reprezintă valoarea numărului cuantic principal n;

— substratul electronic cu ajutorul literelor *s*, *p*, *d*, *f*, pentru $l = 0$, 1, 2, respectiv 3;

— numărul electronilor din substrat cu ajutorul cifrelor 1, 2, 3... exponent la literele *s*, *p*, *d*, *f*.

Frecvent, în notarea configuraţiei electronice a atomilor elementelor, electronii din straturile interioare sînt omişi sau indicaţi prin simbolul gazului rar care precede elementul în sistemul periodic sau cu ajutorul cuvintelor *straturi interioare (str. int.)*; indicarea electronilor de valenţă se poate face şi în căsuţe cuantice (tabelele 2. 3, 2.4).

Configuraţia electronică a elementelor sistemului periodic este dată în tabelul 2.5.

Tabelul 2.3.

Grupa principală		IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
Caracteristici	Configurație electronică OA*	s^1 s: [↑] p: [ ][ ][ ]	s^2 s: [↑↓] p: [ ][ ][ ]	s^2p^1 s: [↑↓] p: [↑][ ][ ]	s^2p^2 s: [↑↓] p: [↑][↑][ ]	s^2p^3 s: [↑↓] p: [↑][↑][↑]	s^2p^4 s: [↑↓] p: [↑↓][↑][↑]	s^2p^5 s: [↑↓] p: [↑↓][↑↓][↑]	s^2p^6 s: [↑↓] p: [↑↓][↑↓][↑↓]
Perioadă	1	(H)	(He)					(H)	(He)
	2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
	3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
	4	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	5	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
	6	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
	7	Fr	Ra						

* Fiecare pătrățel (căsuță cuantică) reprezintă un OA

Tabelul 24.

Grupe secundare		III b Grupa – Sc	IV b Grupa – Ti	V b Grupa – V	VI b Grupa – Cr	VII b Grupa – Mn
Caracteristici	Configurație electronică OA	$(n-1)\,d^1ns^2$ [↑][ ][ ][ ][ ] [↑↓] $(n-1)\,d$ ns	$(n-1)\,d^2ns^2$ [↑][↑][ ][ ][ ] [↑↓] $(n-1)\,d$ ns	$(n-1)\,d^3ns^2$ [↑][↑][↑][ ][ ] [↑↓] $(n-1)\,d$ ns	$(n-1)\,d^5ns^1$ [↑][↑][↑][↑][↑] [↑] $(n-1)\,d$ ns	$(n-1)\,d^5ns^2$ [↑][↑][↑][↑][↑] [↑↓] $(n-1)\,d$ ns
Perioade	4 5 6 7	Sc Y La (Lu) Ac (Lw)	Ti Zr Hf Ku	V Nb Ta Ha	Cr Mo W	Mn Tc Re

Grupe secundare		Grupa-Fe	Grupa-Co	Grupa-Ni	Grupa-Cu	Grupa-Zn
Caracteristici	Configurație electronică OA	$(n-1)\,d^6ns^2$ Ru: $4d^75s^1$ [↑↓][↑][↑][↑][↑] [↑↓] $(n-1)d$ ns	$(n-1)\,d^7ns^2$ Rh: $4d^85s^1$ [↑↓][↑↓][↑][↑][↑] [↑↓] $(n-1)d$ ns	$(n-1)\,d^8ns^2$ Pd: $4d^{10}$; Pt: $5d^96s^1$ [↑↓][↑↓][↑↓][↑][↑] [↑↓] $(n-1)d$	$(n-1)\,d^{10}ns^1$ [↑↓][↑↓][↑↓][↑↓][↑↓] [↑] $(n-1)d$ ns	$(n-1)\,d^{10}ns^2$ [↑↓][↑↓][↑↓][↑↓][↑↓] [↑↓] $(n-1)d$ ns
Perioade	4 5 6	Fe Ru Os	Co Rh Ir	Ni Pd Pt	Cu Ag Au	Zn Cd Hg

Configurația electronică și prima energie de ionizare a elementelor

Nr.	Element	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	Energie de ionizare, eV
1	H	1												13,595
2	He	2												24,481
3	Li	2	1											5,39
4	Be	2	2											9,32
5	B	2	2	1										8,29
6	C	2	2	2										11,25
7	N	2	2	3										14,53
8	O	2	2	4										13,61
9	F	2	2	5										17,41
10	Ne	2	2	2										21,56
11	Na	2	2	6	1									5,14
12	Mg	2	2	6	2									7,644
13	Al	2	2	6	2	1								5,934
14	Si	2	2	6	2	2								8,149
15	P	2	2	6	2	3								10,484
16	S	2	2	6	2	4								10,357
17	Cl	2	2	6	2	4								13,01
18	Ar	2	2	6	2	6								15,755
19	K	2	2	6	2	6		1						4,334
20	Ca	2	2	6	2	6		2						6,111
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2						6,54
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2						6,82
23	V	2	2	6	2	6	3	2						6,74
24	Cr	2	2	6	2	6	5	1						6,764
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2						7,432
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2						7,87
27	Co	2	2	6	2	6	7	2						7,86
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2						7,633
29	Cu	2	2	6	2	6	10	1						7,724
30	Zn	2	2	6	2	6	10	2						9,391
31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1					6,0
32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2					7,88
33	As	2	2	6	2	6	10	2	3					9,81
34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4					9,75
35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5					11,84
36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6					13,996
37	Rb	2	2	6	2	6	10	2	6			1		4,176
38	Sr	2	2	6	2	6	10	2	6			2		5,692
39	Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2		6,38
40	Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2		6,84
41	Nb	2	2	6	2	6	10	2	4	4		1		6,88
42	Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1		7,10
43	Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	6		1		7,28
44	Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1		7,36
45	Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1		7,46
46	Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10				8,33
47	Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1		7,574
48	Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2		8,991
49	In	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1	5,785
50	Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2	7,342
51	Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3	8,639
52	Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4	9,01
53	I	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5	10,454
54	Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	12,127

Element	*K*	*L*	*M*	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5s	6p	6d	7s	*Energie de ionizare*, e, V
55 Cs	2	8	18	2	6	10		2	6			1				3,893
56 Ba	2	8	18	2	6	10		2	6			2				5,24
57 La	2	8	18	2	6	10		2	6	1		2				5,61
58 Ce	2	8	18	2	6	10	2	2	6	1		2				5,6
59 Pr	2	8	18	2	6	10	3	2	6			2				5,46
60 Nd	2	8	18	2	6	10	4	2	6			2				5,51
61 Pm	2	8	18	2	6	10	5	2	6			2				—
62 Sm	2	8	18	2	6	10	6	2	6			2				5,6
63 Eu	2	8	18	2	6	10	7	2	6			2				5,67
64 Gd	2	8	18	2	6	10	7	2	6	1		2				6,16
65 Tb	2	8	18	2	6	10	9	2	6			2				5,98
66 Dy	2	8	18	2	6	10	10	2	6			2				6,8
67 Ho	2	8	18	2	6	10	10	2	6			2				—
68 Er	2	8	18	2	6	10	12	2	6			2				6,2
69 Tm	2	8	18	2	6	10	13	2	6			2				5,81
70 Yb	2	8	18	2	6	10	14	2	6			2				6,2
71 Lu	2	8	18	2	6	10	14	2	6	1		2				—
72 Hf	2	8	18	2	6	10	14	2	6	2		2				7,0
73 Ta	2	8	18	2	6	10	14	2	6	3		2				7,88
74 W	2	8	18	2	6	10	14	2	6	4		2				7,98
75 Re	2	8	18	2	6	10	14	2	6	5		2				7,87
76 Os	2	8	18	2	6	10	14	2	6	6		2				8,5
77 Ir	2	8	18	2	6	10	14	2	6	7		2				9,0
78 Pt	2	8	18	2	6	10	14	2	6	9		1				9,0
79 Au	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		1				9,22
80 Ag	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2				10,43
81 Tl	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	1			6,106
82 Pb	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	2			7,415
83 Bi	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	3			7,287
84 Po	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	4			8,43
85 At	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	5			9,5
86 Rn	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	6			10,746
87 Fr	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	6		1	4,0
88 Ra	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	6		2	5,277
89 Ac	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1	2	6,9
90 Th	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2	2	6,95
91 Pa	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1	2	—
92 U	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1	2	6,08
93 Np	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	5	2	6	1	2	—
94 Pu	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6		2	5,1
95 Am	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6		2	
96 Cm	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1	2	
97 Bk	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	8	2	6	1	2	
98 Cf	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6		2	
99 Es	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6		2	
100Fm	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6		2	
101Md	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6		2	
102No	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6		2	
103Lw	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1	2	

2.5. STRUCTURA ÎNVELIŞULUI ELECTRONIC ŞI LEGEA PERIODICITĂŢII

Variaţia periodică a proprietăţilor elementelor este strîns legată de modificările intervenite în structura învelişurilor electronice ale atomilor. Acest lucru poate fi uşor urmărit în modul de ocupare cu elec-

troni a *OA* ale elementelor cu $Z = 1 - 103$, indicat în tabelul 2.5 din care rezultă:

— **Elemente care au ca electroni de valență numai electroni** s **și** p **în ultimul strat electronic,** sînt situate în grupele principale ale sistemului periodic (v. tab. 2.3) și au următoarea configurație electronică generală, $ns^{1-2}np^{1-6}$. Se numesc *elemente reprezentative* și se împart în:

— *nemetale*, cu configurația electronică, ns^2np^{2-5}, exceptînd borul $(2s^22p^1)$;

— metale, cu configurația electronică, $ns^{1-2}np^{1-2}$, exceptînd bismutul $(6s^26p^3)$;

— *gaze rare*, cu configurația electronică, ns^2np^6, exceptînd heliul $(1s^2)$.

— **Elemente care au ca electroni de valență electroni** s **în ultimul strat și electroni** d **în penultimul strat,** sînt așezate în subgrupe în sistemul periodic și au configurația electronică generală, $(n-1)d^{1-10}ns^2$; se numesc *elemente tranziționale de tip d* (v. tab. 2.4). Există 4 serii de elemente tranziționale de tip *d*, ele încep cu elementele așezate în subgrupa III-*a* (Sc, Y, La, Ac) și se termină cu elementele așezate în subgrupa II-*a* (Zn, Cd, Hg):

—Seria I de la $_{21}$Sc — $_{30}$Zn completează *OA* 3*d* și se găsesc în perioada a 4-a.

— Seria a II-a de la $_{39}$Y —$_{48}$Cd completează *OA* 4*d* și se găsesc în perioada a 5-a.

— Seria a III-a de la $_{57}$La-$_{80}$Hg completează *OA*. 5 *d* și se găsesc în perioada a 6-a.

— Seria a IV-a, de la $_{89}$Ac- la elementul cu $Z = 112$, completează *OA* 6 *d* și se găsesc în perioada a 7-a.

— **Elemente care au ca electroni de valență electroni** s **în ultimul strat, 0—1 electroni** d **în penultimul strat și electroni** f **în antepenultimul strat,** sînt elementele așezate în subgrupa III-*a*, în afara sistemului periodic, în două serii a cîte 14 elemente. Au configurația electronică generală $(n-2)f^{2-14}(n-1)d^{0-1}ns^2$ și se numesc **elemente tranziționale de tip** f; $n = 6$ în cazul **lantanidelor** și $n = 7$ în cazul **actinidelor**.

Din tabelul 2.5 se observă că la elementele reprezentative, penultimul strat este saturat și conține 8 electroni, în cazul perioadelor mici sau este pseudosaturat și conține 18 electroni, în cazul perioadelor mari. Se știe că straturile cu 18 electroni sînt tot atît de stabile ca și cele formate din 8 electroni.

În aceeași categorie intră și elementele din subgrupa I și a II-a a sistemului periodic, cu 1, respectiv 2 electroni s în ultimul strat și 18 electroni în penultimul strat.

Elementele tranziționale de tip *d* au ca electroni de valență, electroni *s* și *d*. Prezintă două stări electronice mai stabile: una în care orbitalele *d* sînt complet ocupate cu electroni (d^{10}), Zn, Cd și Hg) și alta în care orbitalii *d* sînt pe jumătate ocupați (d^5), (Mn, Tc și Re); aceste stări electronice mai stabile explică și structura electronică diferită a Cu, Ag, Au, Cr, Mo, Pd și Pt la care un electron din orbitalul exterior *s* trece într-un orbital *d*, din stratul imediat inferior (v. tab. 2.5).

O situaţie analoagă se întîlneşte la elementele tranziţionale de tip f, unde configuraţiile cele mai stabile sînt cele cu f^{14} şi f^7.

Configuraţia electronică a elementelor explică periodicitatea proprietăţilor chimice şi fizice (1.3). Principala cauză a repetării periodice a proprietăţilor chimice şi fizice ale elementelor, aşezate în ordinea crescîndă a numărului de ordine, este repetarea periodică a procesului de construire a unor noi straturi exterioare de electroni.

Elementele aşezate în aceeaşi grupă cu toate că au un număr diferit de straturi electronice, stratul lor exterior este identic. Din această cauză, proprietăţile lor chimice, care depind de stratul exterior de electroni, sînt analoage pentru elementele din aceeaşi grupă. În acelaşi timp, energia de legătură a electronilor de valenţă determină la elementele din aceeaşi grupă diferenţă în proprietăţile elementelor analoage şi a compuşilor de acelaşi tip. Astfel, datorită faptului că energia de legătură a electronilor de valenţă scade în grupă cu creşterea lui Z se explică: creşterea proprietăţilor bazice ale oxizilor şi hidroxizilor de acelaşi tip, scăderea stabilităţii hidrurilor de tipul EH_4, EH_3, EH_2 şi EH ca şi creşterea caracterului acid al EH_2 şi EH.

Modul de completare a stratului electronice influenţează deci, în mod vădit variaţia proprietăţilor chimice, care depind, în cea mai mare măsură, de structura stratului electronic exterior, mai puţin de aceea a penultimului strat şi într-o măsură şi mai mică de structura antepenultimului strat electronic. Din această cauză în perioadele mici proprietăţile elementelor diferă destul de mult, de exemplu carbonul de azot, azotul de oxigen etc.; în perioadele unde elementele îşi completează penultimul strat, proprietăţile sînt mai asemănătoare, de exemplu Fe, Co şi Ni, iar lantanidele, unde completarea cu electroni se face pe antepenultimul strat, proprietăţile chimice sînt aproape identice.

Din studiul structurii învelişului electronic şi al legii periodicităţii se desprind următoarele concluzii:

1. Hidrogenul şi heliul, cu unu respectiv doi electroni s în stare fundamentală, formează prima perioadă a sistemului de clasificare a elementelor.

2. Celelalte perioade încep cu un metal alcalin cu configuraţia electronică ns^1 şi se termină cu un gaz rar cu configuraţia electronică $ns^2\ np^6$.

3. Elementele cu configuraţie electronică similară se găsesc aşezate în sistemul periodic în aceeaşi grupă şi formează o familie de elemente.

4. În funcţie de configuraţia electronică, elementele se pot clasifica în patru blocuri: blocul elementelor s, p, d şi f (fig. 2.7).

Aceste blocuri conţin 2,6,10 şi 14 elemente în funcţie de modul de completare cu electroni, în ordinea crescîndă a nivelelor energetice, a straturilor şi substraturilor electronice, adică în ordinea, $ns < (n-1)\ d \leqslant \leqslant (n-2)\ f < np$.

5. Deoarece proprietăţile chimice ale elementelor sînt determinate de configuraţia lor electronică, fiecare din blocurile electronice prezintă anumite proprietăţi chimice generale. Aşa de exemplu, elementele din *blocul s* au *caracter metalic*, sînt puternic electropozitive, formează ioni stabili, incolori, în soluţie apoasă, cu număr de oxidare constant, în timp ce elementele din *blocul p* sînt *nemetale*.

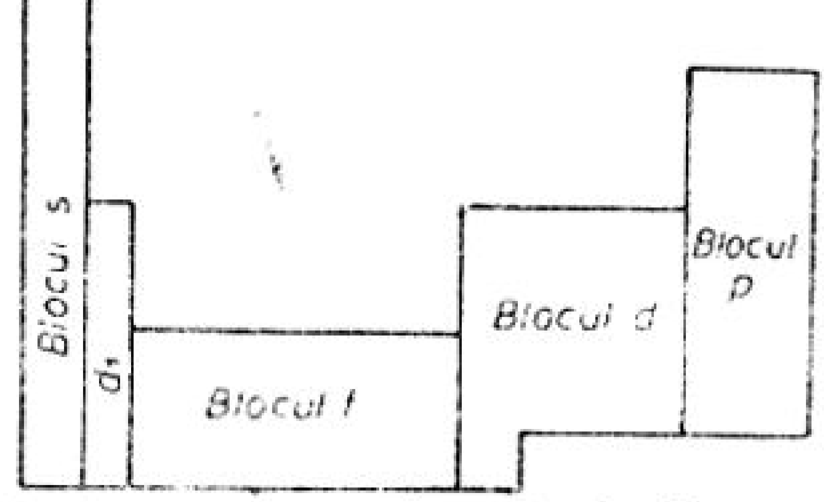


Fig. 2.7. Diagrama blocurilor de elemente chimice în sistemul periodic.

2.6. SISTEMUL PERIODIC ÎN FORMĂ ELECTRONICĂ

Ţinînd seama de construcţia straturilor electronice, în figura 2.8. este redat sistemul periodic al elementelor în variantă electronică. Cuprinde tot 7 perioade şi 32 de şiruri verticale grupate în 3 mari diviziuni.

Prima diviziune cuprinde 8 şiruri verticale, cu elementele la care completarea straturilor electronice se face prin adăugarea unui electron (electron distinctiv) în stratul exterior, acela cu nivelul de energie cel mai ridicat; acestea sînt elementele din grupele principale I, *a* — VIII, *a* adică elementele reprezentative şi au ca electroni de valenţă numai electroni *s* şi *p*.

A doua diviziune cuprinde, în 10 şiruri verticale, elementele la care completarea straturilor electronice se face prin adăugarea electronului distinctiv în stratul penultim, urmînd imediat după stratul exterior; cu alte cuvinte, electronul distinctiv se află în nivelul al doilea după cel mai înalt şi are ca electroni de valenţă electroni *d* şi *s*. Acestea sînt elementele tranziţionale de tip *d*; astfel, elementele din grupa VIII *b* secundară a sistemului periodic, aşezate oarecum forţat, cîte trei în aceeaşi căsuţă, îşi ocupă de data aceasta locul lor normal.

În fine, a treia diviziune cuprinde 14 şiruri verticale cu elementele la care completarea straturilor electronice se face prin adăugarea electronului distinctiv în antepenultimul strat, faţă de stratul exterior; cu alte cuvinte, electronul distinctiv, se găseşte la nivelul al treilea, după cel mai înalt, şi are ca electroni de valenţă electroni *f*. Acestea sînt *lantanidele* şi *actinidele*, care îşi ocupă locul lor natural în sistem.

La elementele din prima diviziune, proprietăţile fizice şi chimice revin periodic, datorită faptului că electronul distinctiv completează ultimul strat.

3

LEGĂTURI CHIMICE

3.1. LEGĂTURĂ IONICĂ

3.1.1. FACTORII CARE DETERMINĂ FORMAREA LEGĂTURII IONICE

La combinarea unui atom al unui metal alcalin cu un atom al unui halogen, deci din grupele extreme ale sistemului periodic (prima şi a şaptea), cele mai deosebite ca electronegativitate, primul atom, cel de sodiu, cedează un electron care este acceptat de cel de-al doilea atom, cel; de clor deci are loc un transfer de electroni. Între aceşti doi ioni formaţi se manifestă o forţă de natură electronică, o *electrovalenţă* sau *legătură ionică*.

Electrovalenţa este deci *legătura realizată între particulele încărcate din punct de vedere electric deosebit, între ioni*, însoţită de apropierea acestora

pînă la o distanță minimă, compatibilă cu repulsia dintre învelișurile lor electronice.

Formarea ionilor pozitivi, a cationilor, din atomii neutri corespunzători este un proces endoterm, care necesită o cheltuială de energie, numită *energie (potențial) de ionizare (EI)*, care se poate determina experimental.

Formarea anionilor este un proces exoterm. Energia necesară formării unui anion se numește *afinitate pentru electroni (AE)*; ea scade cu creșterea razei atomice și crește cu creșterea sarcinii efective nucleare. În perioade, *AE* crește, iar în grupe scade cu creșterea lui *Z*. La anionii monoatomici are o valoare negativă, iar la cei bivalenți una pozitivă, din cauza acțiunii de repulsie care apare după acceptarea primului electron.

Energia de ionizare și afinitatea pentru electroni scade cu *Z*. O parte din *EI* necesară formării combinațiilor ionice provine de la *AE*, iar restul energiei este dată de atracția ionilor formați. Cu excepția CsF, la care *AE* a fluorului este 98 și *EI* a Cs 89 kcal/mol, $EI > AE$.

În formarea unei legături ionice se pot imagina următoarele etape, toate însoțite de schimburi de energie:

$$Na\cdot - e^- \rightarrow Na^+ ; \qquad :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot + 1e^- \rightarrow :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:^- ; \qquad Na^+ + Cl^- \rightarrow Na^+Cl^-$$

(1) (2) (3)

Astfel, formarea cationului Na^+ necesită o energie egală cu *EI* a sodiului, $\Delta H = +5,14$ eV; în cea de a doua, la formarea anionului Cl^- se degajă o cantitate de energie echivalentă cu afinitatea față de electroni a clorului ($\Delta H = -3,61$ eV), iar în cea de a treia, la atracția ionilor pozitivi (Na^+) și negativi (Cl^-) se degajă energia ($\Delta H = -5,18$ eV). Formarea unei legături ionice are loc numai atunci cînd suma energiilor celor trei termeni: energia de ionizare a metalului, afinitatea pentru electroni a nemetalului și energia electrostatică a celor doi ioni, la distanța *r*, are o valoare negativă, adică atunci cînd cantitatea de energie degajată în etapele (2) și (3) este superioară energiei absorbite în etapa (1). Molecula de NaCl este stabilă, deoarece la formarea ei se degajă o energie de 3,65 eV. O legătură ionică stabilă se formează atunci cînd *EI* a cationului este mică, iar afinitatea pentru electroni a anionului este mare. Deoarece valorile *EI* a elementelor situate în partea stîngă a sistemului periodic, sînt mici, în general, iar afinitatea față de electroni a elementelor așezate în partea dreaptă este mare, reacțiile dintre aceste elemente favorizează formarea legăturilor ionice.

Tăria unei legături ionice mai este influențată de sarcina electrică și raza ionilor componenți; la aceeași sarcină electrică, scade cu creșterea razei, iar la aceeași rază, crește cu sarcina electrică. Raportul dintre raza cationului și cea a anionului r_c/r_a, este determinant în formarea legăturii; raze mici ale cationului și mari ale anionului defavorizează formarea legăturii ionice și favorizează pe cele covalente.

Balanța energetică a legăturilor ionice include, în cazul rețelelor cristaline ionice, *energii de rețea* (5.3), iar în cazul soluțiilor apoase, *energii de solvatare* (5.3.), care stabilizează legătura ionică.

3.1.2. TIPURI DE IONI

Ionii se deosebesc între ei prin dimensiuni, sarcină și structură electronică. Ei pot fi *monoatomici*: Na^+, Ca^{2+}, Al^{3+}, Cl^-, S^{2-} sau *poliatomici*: NH_4^+, SO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, NO_2^-, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$.

După configurația lor electronică se cunosc 7 tipuri de ioni:

1. *ioni punctiformi*, fără înveliș electronic (cu structura neutronului): H^+ (în apă există numai sub formă de $(H_3O)^+$);

2. *ioni cu 2 electroni exteriori* (configurația heliului, $1s^2$) (tab. 3.1.)

Tabelul 3.1.

Ioni cu configurație de gaz rar

Configurație	*Exemple*
He $1s^2$	$H^- \rightarrow$ **He** $\leftarrow Li^+$, Be^{2+}, B^{3+}, C^{4+}
Ne $2s^22p^6$	O^{2-}, $F^- \rightarrow$ **Ne** $\leftarrow Na^+$, Mg^{2+}, Al^{3+}
Ar $3s^23p^6$	S^{2-}, $Cl^- \rightarrow$ **Ar** $\leftarrow K^+$, Ca^{2+}, Sc^{3+}, Ti^{4+}
Kr $4s^23p^6$	Se^{2-}, $Br^- \rightarrow$ **Kr** $\leftarrow Rb^+$, Sr^{2+}, Y^{3+}, Ce^{4+}
Xe $5s^25p^6$	Te^{2-}, $I^- \rightarrow$ **Xe** $\leftarrow Cs^+$, Ba^{2+}, La^{3+}, Hf^{4+}
Rn $6s^26p^6$	Po^{2-}, $At^- \rightarrow$ **Rn** $\leftarrow Fr^+$, Ra^{2+}, Ac^{3+}, Th^{4+}

3. *ioni cu 8 electroni exteriori* (configurație de gaz rar, ns^2np^6) (tab.3.1);

4. *ioni cu 18 electroni* (configurație $ns^2\ np^6\ nd^{10}$):

Cu^+, Ag^+, Au^+, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} Ga^{3+}, Sn (IV), Bi (V), Sb (V);

5. *ioni cu configurație de* 18 + 2 *electroni sau* ns^2 ($n \geq 1$): Sn^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Tl^+;

6. *ioni cu configurație electronică incompletă* $(n-1)\ d^{1-9}$ (ionii metalelor tranziționale de tip *d*).

7. *ionii lantanidelor și actinidelor* cu structuri interioare incomplete: $(n-2)\ f^{2-14}$ (42. 1 și 43.1.).

În funcție de configurația electronică, stabilitatea cationilor variază relativ în ordinea:

$$(1s^2) \simeq (ns^2\ np^6) > ns^2 > ns^2np^6nd^{10}, > (n-1)d^{10}.$$

Diferența dintre numărul sarcinilor nucleare pozitive Z și numărul electronilor din ioni nu poate fi mai mare decît 2 sau 3 pentru ionii negativi și 3 pentru ionii pozitivi sau 4 pentru cei cu volum atomic mare.

Ionii pozitivi cu volum mic și sarcină mare au tendința de a forma compuși covalenți, deoarece pătrund în învelișul de electroni al anionilor.

În stare solidă, compușii electrovalenți formează *rețele cristaline ionice* (5.2).

3.2. LEGĂTURA COVALENTĂ

3.2.1. TEORIA CLASICĂ A COVALENȚEI

Formarea moleculelor din atomi identici ca H_2, Cl_2, O_2, N_2 sau a compușilor nemetalici cu nemetale, precum și a majorității substanțelor organice, a fost explicată de către G. L e w i s (1875—1946) și I. L a n g m u i r (1881—1957) cu ajutorul *covalenței*, bazată tot pe teoria octetului, adică pe tendința formării de configurații stabile cu 8 electroni.

Spre deosebire de legătura ionică care se produce prin schimb de electroni între doi atomi cu electronegativități cît mai deosebite, *covalența se formează prin punere în comun, de către doi atomi identici sau foarte apropiați din punct de vedere chimic, a unuia sau mai multor electroni de fiecare atom, cu alte cuvinte este legătura realizată de o pereche* sau *perechi de electroni care aparțin deopotrivă ambilor atomi care se unesc.* Perechea de electroni pusă în comun de către cei doi atomi constituie covalența propriu-zisă. Așa de exemplu, în cazul atomilor care au 7, 6 sau 5 electroni de valență, unirea lor în scopul formării moleculelor respective se face prin punerea în comun de cîte 1, 2, respectiv 3 electroni de fiecare atom, realizîndu-se astfel 1, respectiv 2 sau 3 perechi de electroni, adică o legătură simplă, dublă sau triplă.

$$:\underset{..}{\ddot{Cl}}\cdot + \cdot\underset{..}{\ddot{Cl}}: \rightarrow :\underset{..}{\ddot{Cl}}:\underset{..}{\ddot{Cl}}: \text{ sau } |\overline{\underline{Cl}} - \overline{\underline{Cl}}|$$

$$:\ddot{O}: + :\ddot{O}: \rightarrow :\ddot{O}::\ddot{O}: \text{ sau } |\overline{O} = \overline{O}|$$

$$:N:. + \cdot:N: \rightarrow :N:::N: \text{ sau } |N \equiv N|$$

Formarea octetului nu se respectă la toate elementele în legături covalente. Astfel, hidrogenul în apă, litiul în metillitiu, dispun numai de o pereche de electroni, beriliu în dimetilberiliu, de 4 electroni, iar borul în trifluorura de bor, numai de 6 electroni.

La elementele care pot folosi și *OA d* pentru formarea legăturilor, numărul electronilor ce pot fi grupați în jurul lor se extinde la 10(IF_5), 12(SF_6), 14(IF_7) sau 16(OsF_8).

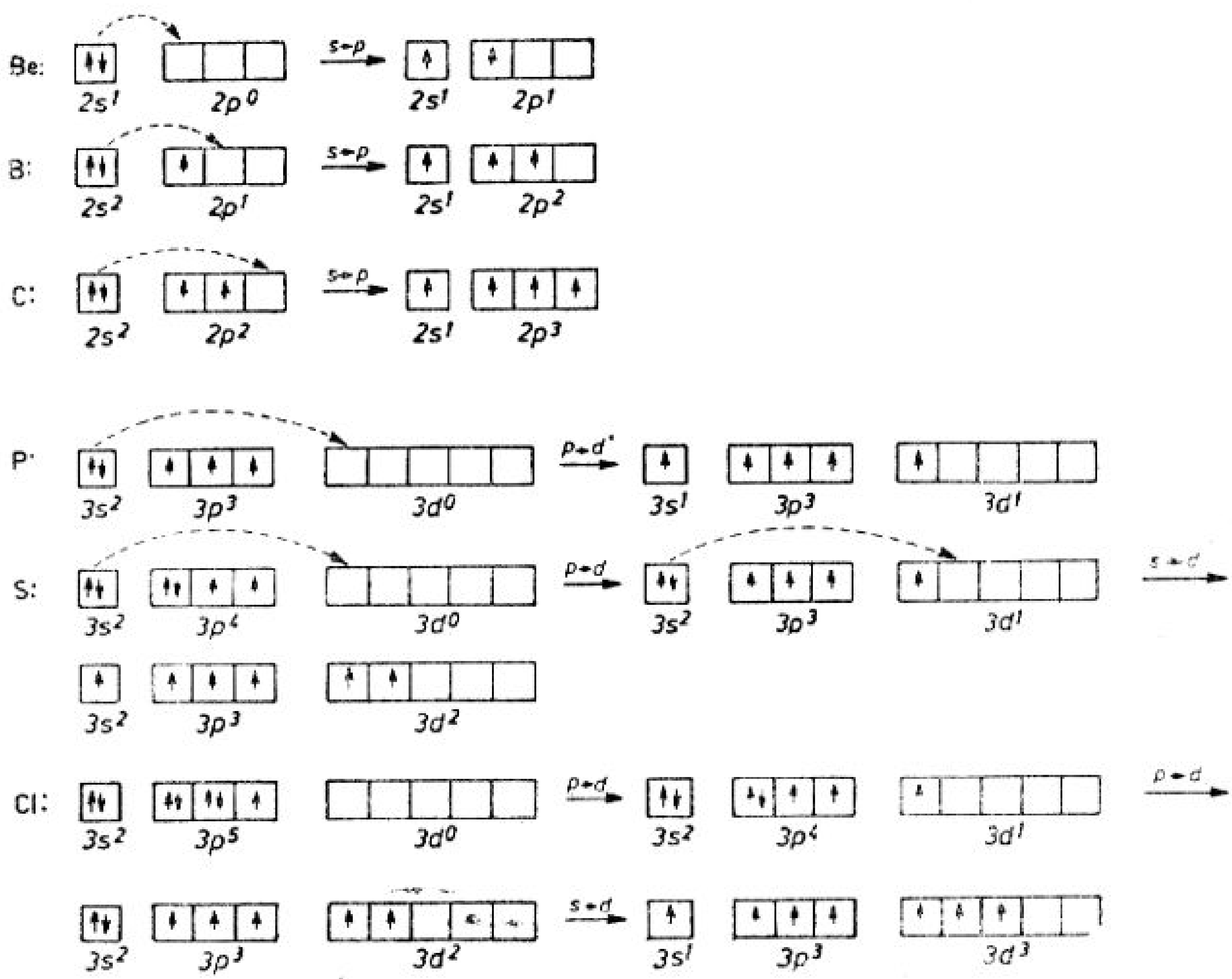
În general, în combinațiile covalente, numărul maxim de electroni care se pot grupa în jurul unui atom este dat de așa-zisa *regulă a covalenței maxime,* după care hidrogenul formează o singură covalență, elementele din perioada a doua, maximum patru covalențe, cele din perioada a treia, maximum șase, iar elementele din celelalte perioade pot forma maximum opt covalențe.

3.2.2. TRANZIȚII ELECTRONICE

Numărul electronilor unui atom care participă la formarea perechilor de electroni comuni la un compus covalent determină covalențe acelui element. La formarea unei legături covalente nu pot participa însă decît electroni necuplați; de aceea, *covalența normală a unui atom este dată numai de numărul electronilor necuplați* pe care îi posedă atomul respectiv, și nu de numărul total al electronilor săi de valență (tab. 3.2).

Tranziţii electronice posibile

Z	Element	Configuraţia electronilor de valenţă	Electroni necuplaţi	Covalenţe: În stare fundamentală	Covalenţe: Posibile	Tranziţii electronice
1	H	$1s$	1	1	1	
2	He	$1s^2$	0	0	2	
3	Li	$2s^1$	1	1	0	
4	Be	$2s^2$	0	0	2	$s \rightarrow p$
4	B	$2s^22p^1$	1	1	3	$s \rightarrow p$
6	C	$2s^22p^2$	2	2	4	$s \rightarrow p$
7	N	$2s^22p^3$	3	3	3	—
8	O	$2s^22p^4$	2	2	2	—
9	F	$2s^22p^5$	1	1	1	—
10	Ne	$2s^22p^6$	0	0	0	—
14(32, 50, 82)	Si(Ge, Sn, Pb)	ns^2np^2	2	2	4	$s \rightarrow p$
15(33, 51, 83)	P(As, Sb, Bi)	ns^2np^3	3	3	5	$s \rightarrow d$
16(34, 52, 84)	S(Se, Te, Po)	ns^2np^4	2	2	4, 6	$p \rightarrow d$; $s \rightarrow d$
17(35, 53, 85)	Cl(Br, I, At)	ns^2np^5	1	1	3, 5, 7	$p \rightarrow d$, $s \rightarrow d$



Elementele din perioada 2 pot forma maximum 4 covalenţa, deoarece dispun numai de 4 *OA*. Datorită prezenţei a 5 *OA d* liberi, în stare fundamentală, la atomii elementelor din perioadele 3, 4, 5, 6, atunci cînd sînt activaţi în reacţii, electronii cuplaţi se pot decupla prin tranziţii de tip $s \rightarrow d$ şi $p \rightarrow d$, ocupînd din orbitalii *d* liberi din cadrul aceluiaşi strat;

se mărește astfel numărul electronilor necuplați și deci și numărul legăturilor covalente pe care atomul le poate forma. Astfel, atomul de fosfor poate trece în configurația cu 5 electroni necuplați, cel de sulf cu 4 sau 6 electroni necuplați, iar cel de clor cu 3, 5 sau 7 electroni necuplați, ceea ce explică formarea compușilor penta covalenți la fosfor, tetra și hexa covalenți la sulf și hepta covalenți la clor. Decuplarea și promovarea electronilor la nivele energetice superioare au loc în procesul continuu al formării moleculei; energia necesară se obține, cel puțin în parte, din energia ce se degajă la formarea moleculelor.

Numărul covalențelor unui atom depinde însă nu numai de numărul electronilor necuplați, dar și de considerații spațiale. Așa de exemplu, sulful formează cu clorul tetraclorura de sulf, SCl_4, iar cu fluorul formează și hexafluorura de sulf SF_6; fluorul avînd un volum atomic mai mic decît clorul, în jurul atomului de sulf se pot grupa 6 atomi de fluor și numai 4 atomi de clor.

Legătura covalentă este o legătură rigidă, orientată în spațiu, atomii sînt legați fix între ei, la anumite distanțe formînd unghiuri fixe, indiferent de starea de agregare, depinzînd numai de natura atomilor și tipul de hibridizare.

În starea solidă, combinațiile covalente formează *rețele cristaline moleculare* (5.4).

3.2.3. LEGĂTURA COVALENTĂ ÎN MECANICA CUANTICĂ

3.2.3.1. ORBITALI MOLECULARI (OM)

Cînd doi atomi sînt suficient de apropiați în spațiu, orbitalii lor atomici se întrepătrund și formează *orbitali moleculari;* ei sînt comuni ambilor atomi, constituind o *legătură covalentă. OM* conține două nuclee, poate fi ocupat de maximum doi electroni cu spini antiparaleli.

Stabilitatea unui *OM* este cu atît mai mare cu cît gradul de suprapunere a *OA* a fost mai mare, energia *OM* fiind inferioară sumei energiilor *OA* componenți, din care cauză moleculele sînt mai stabile decît atomii corespunzători.

Funcția de undă a *OM* pentru molecule bi- și poliatomice, plecînd de la funcțiile de undă ale orbitalilor atomici respectivi, se poate calcula în mecanica cuantică cu ajutorul metodei legăturii de valență sau metoda orbitalilor moleculari, ambele folosind diferite aproximații de calcul.

3.2.3.2. METODA LEGĂTURII DE VALENȚĂ (MLV)

A fost inițiată de W. Heitler, F. London și dezvoltată în 1931 de către J. K. Slater și L. Pauling, din care cauză se mai numește și *metoda* H. L. S. P. după inițialele autorilor sau *metoda perechilor electronice* sau a *suprapunerilor schemelor de valență.*

Formarea legăturii chimice, conform acestei metode, presupune suprapunerea sau întrepătrunderea parțială a *OA* nedeformați și cuplarea spi-

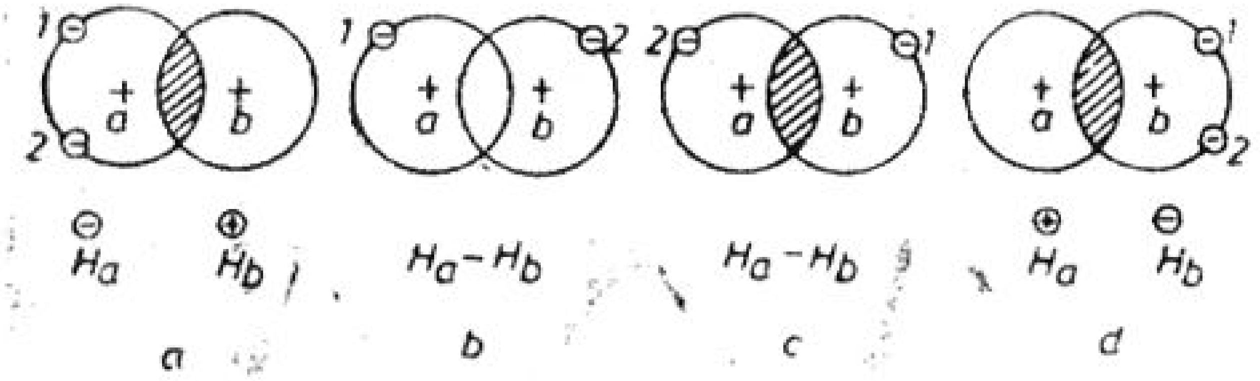


Fig. 3.1. Reprezentarea schematică (*MLV*) a moleculei de hidrogen (H_2): *a,d* — structuri limită ionice; *b,c* — structuri limită covalente.

nului electronilor de la cei doi atomi. Mărimea suprapunerii constituie o tărie a legăturii formate, electronii de legătură fiind localizaţi numai la atomii direct legaţi, norii electronilor împerechiaţi fiind contopiţi într-un nor unic, comun, concentrat în jurul axei de legătură a celor două nuclee. Densitatea electronică este maximă în porţiunea comună a *OA* suprapuşi. Cu cît această porţiune este mai mare cu atît este mai mare şi densitatea electronică dintre nuclee, distanţa dintre nuclee mai mică şi tăria legăturii mai mare.

În cazul formării legăturii H—H în molecula de hidrogen, *MLV* presupune existenţa a patru stări limită (extreme), descrise prin patru *structuri limită*, numite şi *structuri canonice* sau de *rezonanţă*, reprezentate în figura 3.1. Fiecare structură limită reprezintă un model simplificat al moleculei de hidrogen şi este descrisă de o funcţie de undă corespunzătoare. Prin însumarea funcţiilor de undă a structurilor limită, rezultă funcţia de undă moleculară:

$$C_a^2\psi^2 a + C_a\psi a C_b\psi b + C_b\psi a C_a\psi b + C_b^2\psi^2 b = (C_a\psi a + C_b\psi b)^2 = \psi^2_{mol} \qquad (3.1)$$

Relaţia (3.1) indică *densitatea de probabilitate* pentru repartiţia norului electronic în jurul celor două nuclee din molecula de hidrogen, în funcţie de orbitalele ψa şi ψb, prin combinarea lor lineară. Astfel, în cadrul *MLV*, combinarea lineară a funcţiilor de undă ale orbitalilor atomici, *CLOA*, are loc prin însumarea funcţiilor de undă a structurilor limită, stabilindu-se astfel pentru fiecare legătură 4 structuri limită.

Funcţiile ψI şi ψIV corespund structurilor limită *a* şi *d* „ionice" şi se soluţionează prin integrala coulombiană sau de schimb. Funcţiile ψII şi ψIII corespund suprapunerii, interpătrunderii *OA* şi exprimă componenta covalentă a legăturii (structurile limită *b* şi *c*) şi se rezolvă prin integrala de suprapunere, de interpătrundere, *S*. Coeficienţii C_a şi C_b indică spinii opuşi a celor doi electroni.

Fiecare structură chimică limită posedă un anumit conţinut energetic, mai bogat decît structura moleculei reale şi contribuie la aceasta cu o „pondere" desemnată de coeficienţii C_a şi C_b, a căror valoare rezultă din condiţiile de normare a funcţiei de undă moleculare.

În cazul în care atomii, în stare fundamentală, nu dispun de electroni necuplaţi (sau numărul lor este prea mic) pentru a forma legături, *MLV*, admite că, în momentul formării legăturii, atomul poate trece, prin tranziţii electronice, într-o stare excitată, „*stare de valenţă*", prin care se pot dobîndi electroni necuplaţi.

3.2.3.2. METODA ORBITALILOR MOLECULARI (MOM)

Iniţiată de către H u n d şi dezvoltată de către M u l l i k e n, L e n a r d, J o n e s, H u c k e l şi a l ţ i c e r c e t ă t o r i, *MOM* admite că *la formarea unei legături covalente, OA devine OM, care înglobează nucleele*

tuturor atomilor componenţi ai moleculei; OM corespunde funcţiei de undă a unui electron care se mişcă în cîmpul tuturor electronilor şi nucleelor din sistemul molecular format şi este exprimat în general, prin produsul unor combinaţii liniare ale *OA* (*CLOA* sau *LCAO* Linear Combination of Atomic Orbitals).

Dacă funcţiile de undă ale *OA* în stare fundamentală sînt ψ_A şi ψ_B, funcţia de undă a orbitalului molecular AB, rezultată din *CLOA*, va fi:

$$\psi_{AB} = C_A \psi_A + C_B \psi_B, \tag{3.2}$$

unde C_A şi C_B reprezintă proporţia în care norul electronic se distribuie în jurul fiecăruia din nucleele atomice ale moleculei. Doi *OA* se combină efectiv pentru a forma *OM*, numai dacă: C_A şi C_B corespund unor *OA* de energii apropiate în atomii izolaţi respectivi; interpătrunderea *OA* are loc pe o suprafaţă cît mai mare; *OA* au aceeaşi simetrie faţă de axa internucleară A—B.

Prin CLOA a funcţiilor de undă a doi orbitali atomici A, B, care îndeplinesc condiţiile amintite, rezultă doi *OM*, un *orbital molecular de legătură* sau *liant, OML*, şi un *orbital molecular de antilegătură* sau *antiliant, OMA*.

OM de legătură obţinut prin însumarea funcţiilor de undă ale OA, funcţie de unda simetrică cu spinii antiparaleli:

$$\psi_I = C_A \psi_A + C_B \psi_B \tag{3.3}$$

este mai stabil şi are o energie inferioară energiilor *OA*. Ea corespunde unei *probabilităţi mărite* de a întîlni electronii între cei doi protoni, şi *asigură legătura nucleelor şi stabilitatea moleculei*, deoarece *norul electronic învelește ambii protoni*. Se notează cu σ sau σ_g(g = gerade = par).

OM de antilegătură este obţinut prin scăderea funcţiilor de undă ale OA, funcţie de unda antisimetrică cu spinii paraleli;

$$\psi_{II} = C_A \psi_A - C_B \psi_B \tag{3.4}$$

are *o stabilitate inferioară* şi *o energie superioară OA*. Corespunde unei densităţi electronice nule sau foarte slabe între cei doi protoni, cu norul electronic slăbit datorită apariţiei unui plan nodal, iar protonii neecranaţi unul faţă de celălalt se resping, avînd fiecare tendinţa de a-şi păstra propriul electron. Se notează cu σ^* sau σ_u (ungerade = impar).

Structura reală a moleculei este descrisă de modul de ocupare cu electroni a *OM* de legătură şi de antilegătură. Ca şi în *MLV*, în procesul de formare a legăturilor, *OA pot suferi diferite hibridizări*. Ambele metode însumează funcţiile de undă ale tuturor atomilor componenţi ai moleculei,

$$\psi_{total} = C_A \psi_A + C_B \psi_B + C_C \psi_C + \ldots C_n \psi_n, \tag{3.5}$$

în care coeficienţii C_A, C_B, $C_C \ldots C_n$ reprezintă proporţia în care norul electronic este distribuit în jurul fiecăruia din nucleele componente ale moleculei; diferă între ele prin modul de a se stabili coeficienţii numerici C_A, C_B, $C_C \ldots C_n$ şi prin valorile acestora.

Interpretarea formării moleculei prin suprapunerea (interpătrunderea) *OA* şi cuplarea (împerecherea) de spin a electronilor corespunde *MLV*, iar considerarea formării *OM* de legătură şi de antilegătură, conform metodei *OM*.

În *MLV* suma funcţiilor de undă este imaginată sub forma norului electronic a doi electroni cu spin opus (cuplaţi), iar diferenţa, prin norul

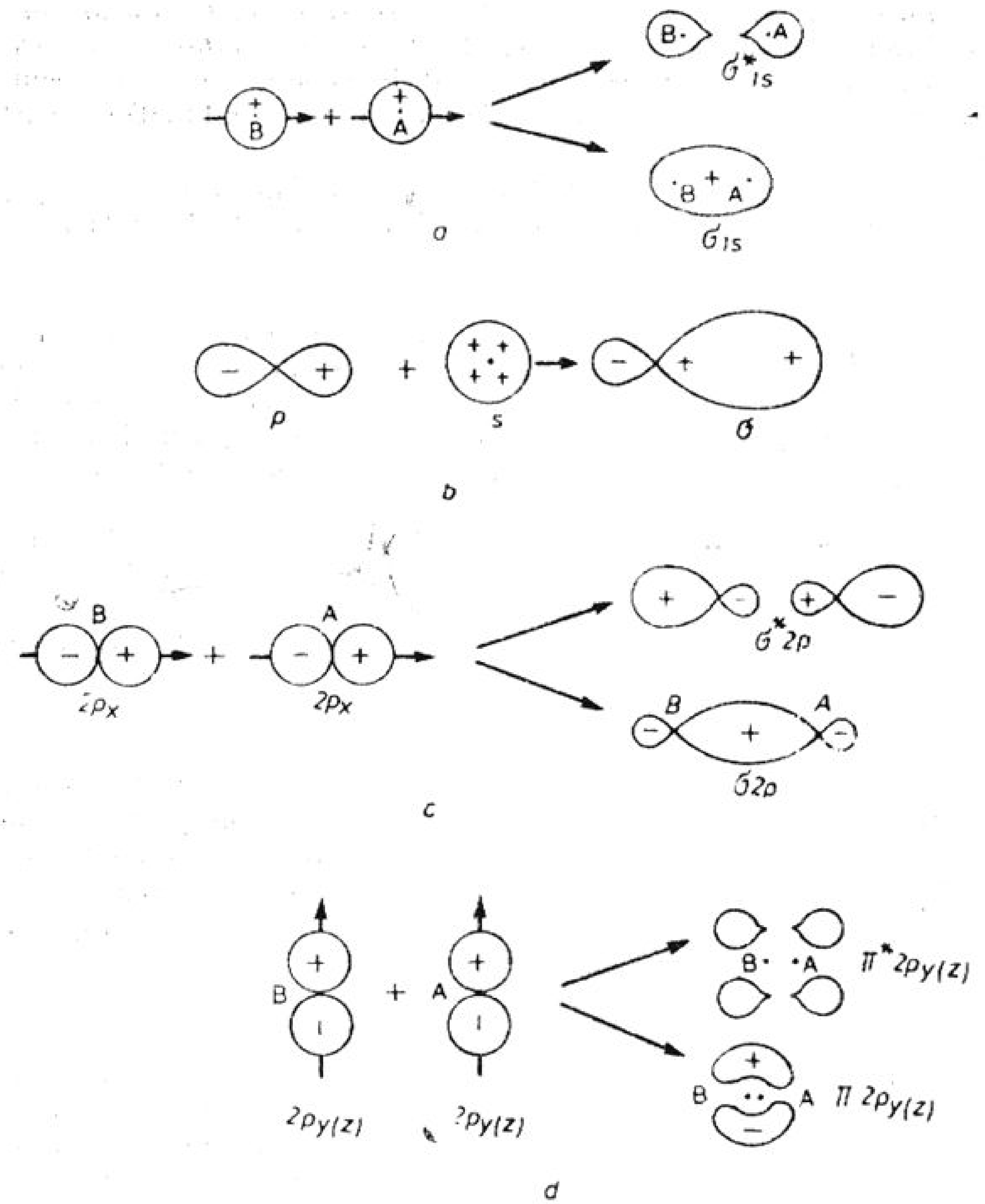


Fig. 3.2. Formarea *OML*, σ, π şi *OMA* σ*, π*:
a — din *OA* *s*—*s*; *b* — din *OA* *s*—*p*; *c* — din *OA* p_x—p_x; *d* — din *OA* p_y sau p_z.

electronic a doi electroni cu spin paralel (necuplaţi). În *MOM*, suma funcţiilor de undă reprezintă un *OM* de legătură, iar diferenţa un *OM* de antilegătură.

În molecula ionică H_2^+ şi H_2, numai orbitalul de legătură este ocupat cu electroni.

Pentru *formarea unei legături stabile* este necesar ca ***numărul orbitalilor de legătură***, ocupaţi cu electroni să depăşească pe acela al orbitalilor de antilegătură, cu alte cuvinte *energia corespunzătoare atracţiei să depăşească energia de respingere*. În figura 3.2 sînt arătate modurile de formare ale orbitalilor moleculari de legătură *OML*, şi de antilegătură *OMA*, şi prin combinarea a doi *OA* *s*(*a*), una OA *s* şi una OA $p_x(b)$, două OA $p_x(c)$ şi două OA p_y sau $p_z(d)$.

În figura **3.3** este reprezentată variaţia energiei moleculei de hidrogen, în funcţie de distanţa dintre cele două nuclee, aşa cum rezultă din calcule

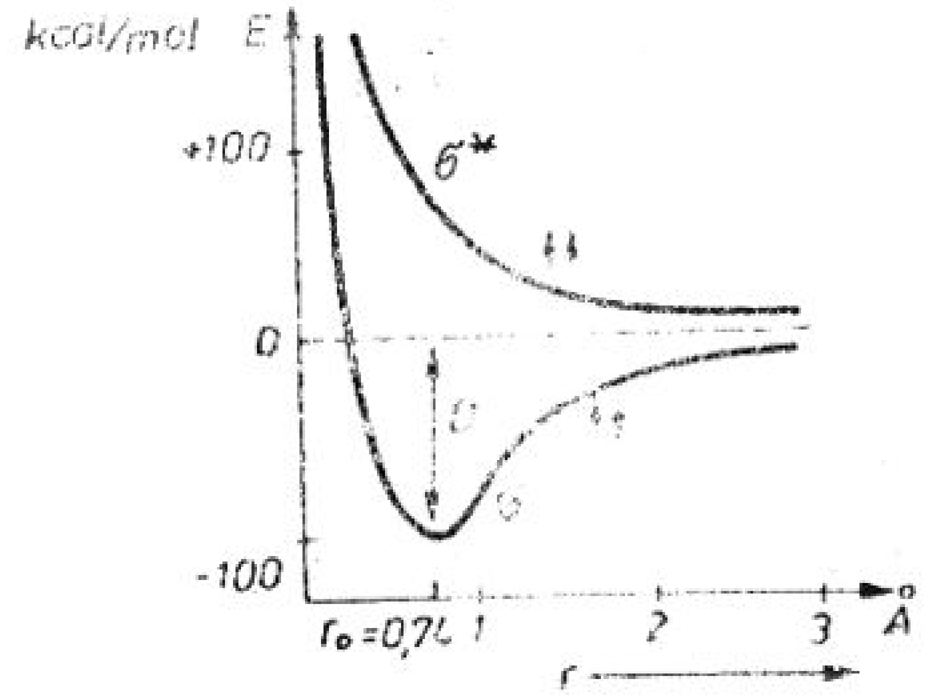


Fig. 3.3. Variaţia energiei de legătură şi de antilegătură în molecula de hidrogen, în funcţie de distanţă r dintre cele două nuclee.

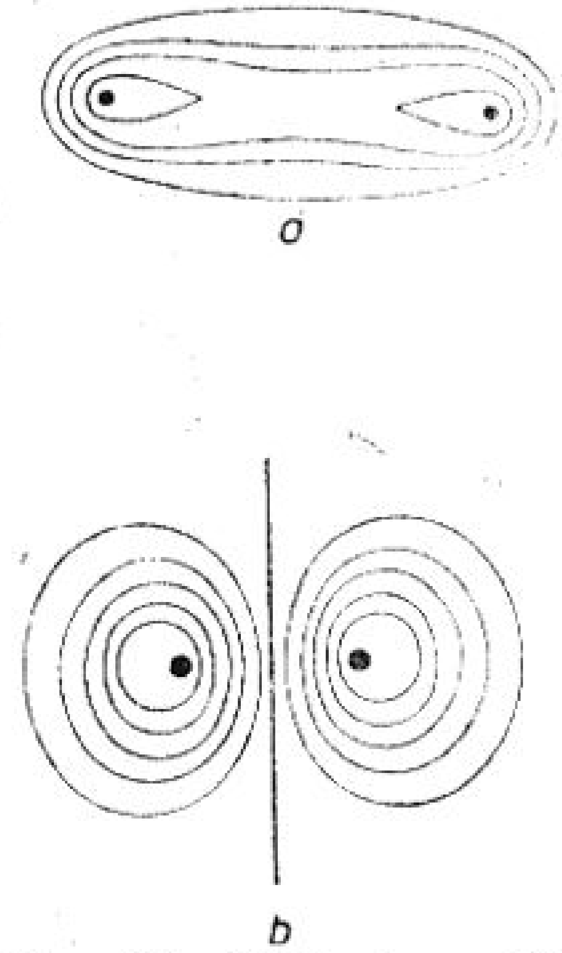


Fig. 3.4. Linii de egală probabilitate:

a — spini antiparaleli; *b* — spini paraleli.

mecanic cuantice. Limita zero reprezintă energia a doi atomi liberi de hidrogen aflaţi la o distanţă destul de mare spre a nu se influenţa reciproc. Curba inferioară reprezintă starea de legătură, iar cea superioară, starea de antilegătură. Punctul minim al curbei inferioare corespunde distanţei interatomice a moleculei H_2 în stare fundamentală şi reprezintă deci energia pe care trebuie să o primească molecula pentru a se disocia.

În starea de legătură (fig. 3.4, *a*) spinii sînt antiparaleli şi densitatea norului electronic comun este concentrată în zona dintre cele două nuclee, atrăgîndu-le; cînd spinii sînt paraleli (fig. 3.4, *b*), norul electronic evită zona dintre cele două nuclee, iar protonii neecranaţi, din cauza apariţiei la mijlocul distanţei dintre ei a unui plan nodal, se resping.

3.2.3.4. LEGĂTURA σ ŞI LEGĂTURA π

Formarea unor legături stabile între doi atomi oarecare este posibilă numai dacă orbitalii acestora au energii apropiate, de acelaşi semn, iar poziţia lor permite o întrepătrundere cît mai mare, au deci aceeaşi simetrie faţă de axa de legătură. Orbitalii *s, p, d* se pot uni între ei şi să formeze diferite tipuri de legături. Astfel, legătura chimică a doi atomi A şi B identici sau foarte apropiaţi din punct de vedere chimic, realizată de o pereche de electroni *s*, adică *legătura s-s* (v. fig. 3.2, *a*) prezintă o simetrie axială. *Gradul de suprapunere a norilor electronici respectivi determină energia de legătură*, care depinde numai de distanţa dintre nuclee. Cu cît *volumul atomic este mai mare şi norii OA s mai afînaţi, cu atît legătura va fi mai slabă.*

Legătura între un electron *s* şi un electron *p*, adică *legătura s-p* (v. fig. 3.2, *b*) se realizează mai bine decît legătura a doi orbitali *s*, deoarece orbitalul *p* avînd o simetrie axială se concentrează în direcţia axei *Ox*, şi nu se întinde uniform în toate direcţiile ca orbitalii *s*. Din această cauză legătura *s-p* se va realiza pe direcţia de alungire a norului electronic *p*, care asigură astfel suprapunerea maximă a funcţiilor de undă ale electronilor de legătură.

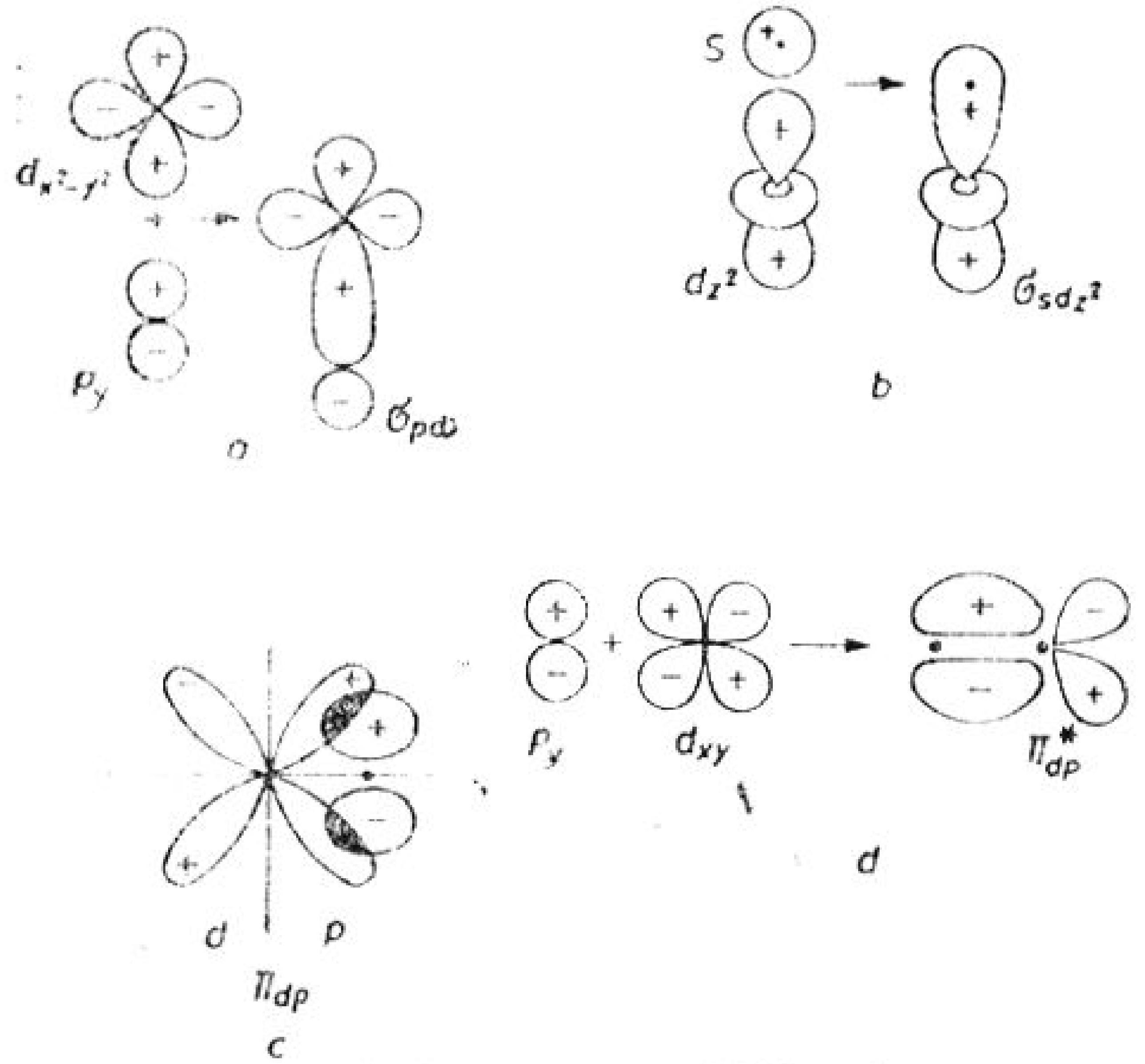


Fig. 3.5. Formarea unor OML σ şi π:
a — din OA $p_y - d_{x^2-y^2}$; b — din OA $s - d_{z^2}$; c — $OML\pi$ din OAp_y şi d_{xy}; d — $OMA\pi$ din OA $p_y - d_{xy}$.

În cazul legăturilor realizate prin orbitali p, suprapunerea lor poate avea loc pe direcţia axei de simetrie, în cazul OA p_x sau prin aşezarea lor paralelă, în cazul OA p_y şi p_z. Suprapunerea este maximă la OA p_x ai căror lobi sînt orientaţi de-a lungul axei Ox (v. fig. 3.2, *c*, *d*).

În aceste trei cazuri examinate, de legături realizate prin întrepătrunderea a două sfere *(legătura s-s)*, a unei sfere cu una din extremităţile unui lob (*legătura s-p*), a doi lobi (*legătura p-p*) sau a unui lob a unui OA d cu un OA s sau p (*legătura s-d*, *p-d*, (fig. 3.5, *a*, *b*), norul electronic rezultant se concentrează în jurul liniei de legătură a celor doi atomi, pe axa Ox, axa lor de simetrie.

Astfel de legături cu simetrie axială a norului electronic se numesc legături σ, electronii respectivi electroni σ, iar orbitalii moleculari de legătură, orbitali σ. Toate legăturile simple dintre atomi sînt legături σ. Simetria axială a legăturilor σ permite rotaţie relativă a atomilor legaţi în moleculă. *În cazul legăturilor multiple,* adică a legăturilor *duble şi triple,* apare un nou *tip de legătură, legătura π,* realizată prin suprapunerea laterală (transversală) faţă de axa Ox a celor doi lobi a doi OA (p_y, p_z) sau a doi lobi şi a unui OA d cu cei doi lobi ai un OA p, aşezaţi paralel unii faţă de alţii; ea este posibilă numai dacă lobii care reprezintă norii lor electronici sînt aşezaţi paralel unul cu altul (fig. 3.2, *d*; 3.5, *c*, *d*).

În legătura π, norul electronic se concentrează în două regiuni distincte, deasupra şi dedesubtul axei de legătură Ox, care reprezintă o linie nodală, în care probabilitatea de a întîlni electroni π este nulă. Norul electronilor π are o simetrie plană faţă de simetria axială a legăturii σ (fig. 3.2, *d*). Simetria plană a legăturii π împiedică rotaţia liberă a atomilor legaţi.

Legătura π se formează numai cînd există deja o legătură σ, apare deci numai la compuşii cu duble sau triple legături. Avînd un grad de suprapu-

nere inferior legăturii σ, legătura π este totdeauna mai slabă decît legătura σ între aceeași atomi, cu alte cuvinte energia legăturii duble (3.2.6) este mai mică decît dublul energiei legăturii σ, iar reactivitatea moleculei superioară.

Legăturile π pot fi *localizate* și *delocalizate.*

Stabilitatea unei molecule depinde de tipul legăturilor formate. Astfel, dacă se ia ca unitate stabilitatea legăturilor formate de doi orbitali s, stabilitatea legăturilor formate de orbitalii *s-p*, *p-p*, *s-d*, *p-d* și *d-d* este 1,73; 3,0; 2,34; 3,87, respectiv, 5.0.

3.2.4. STRUCTURA MOLECULELOR BIATOMICE COVALENTE HOMONUCLEARE ȘI HETERONUCLEARE

3.2.4.1. MOLECULE BIATOMICE HOMONUCLEARE

Configurația electronică a moleculelor se scrie ca și pentru atomi, ținînd seama de principiile stabilității și excluziunii, după care ocuparea *OM* se face în ordinea crescîndă a nivelelor energetice disponibile și fiecare *OM* poate fi ocupat de maximum 2 electroni cu spini opuși.

Electronii așezați pe orbitalii de legătură (lianți) contribuie la atracția celor doi atomi care formează molecula, spre deosebire de cei așezați pe orbitalii de antilegătură (antilianți), care contribuie la respingerea celor doi atomi. Numărul total al legăturilor este egal cu numărul perechilor de electroni de pe orbitalii de legătură minus numărul perechilor de electroni de pe orbitalii de antilegătură. Acest număr se numește *ordin de legătură (multiplicitate de legătură)*; valoarea sa indică numărul de legături formate între doi atomi prin combinarea *OA*.

Din datele spectrale și pe bază de calcul, considerînd axa xx ca axă intermoleculară, ordinea de creștere a energiei și deci de descreștere a stabilității *OM*, este:

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p_x < \pi 2p_y = \pi 2p_z < \pi^* 2p_z = \pi^* 2p_z < \sigma^* 2p_x \ldots$$

Diagrama de energie pentru orbitalii moleculari este dată în figura 3.6. Fiecare liniuță reprezintă un orbital care poate fi ocupat cu 2 electroni cu spini opuși. Deoarece orbitalii $\sigma(2p)$ și $\pi(2p)$sînt foarte apropiați, pentru unele molecule, ordinea acestor două nivele energetice poate fi inversată (fig. 3.6, *b*).

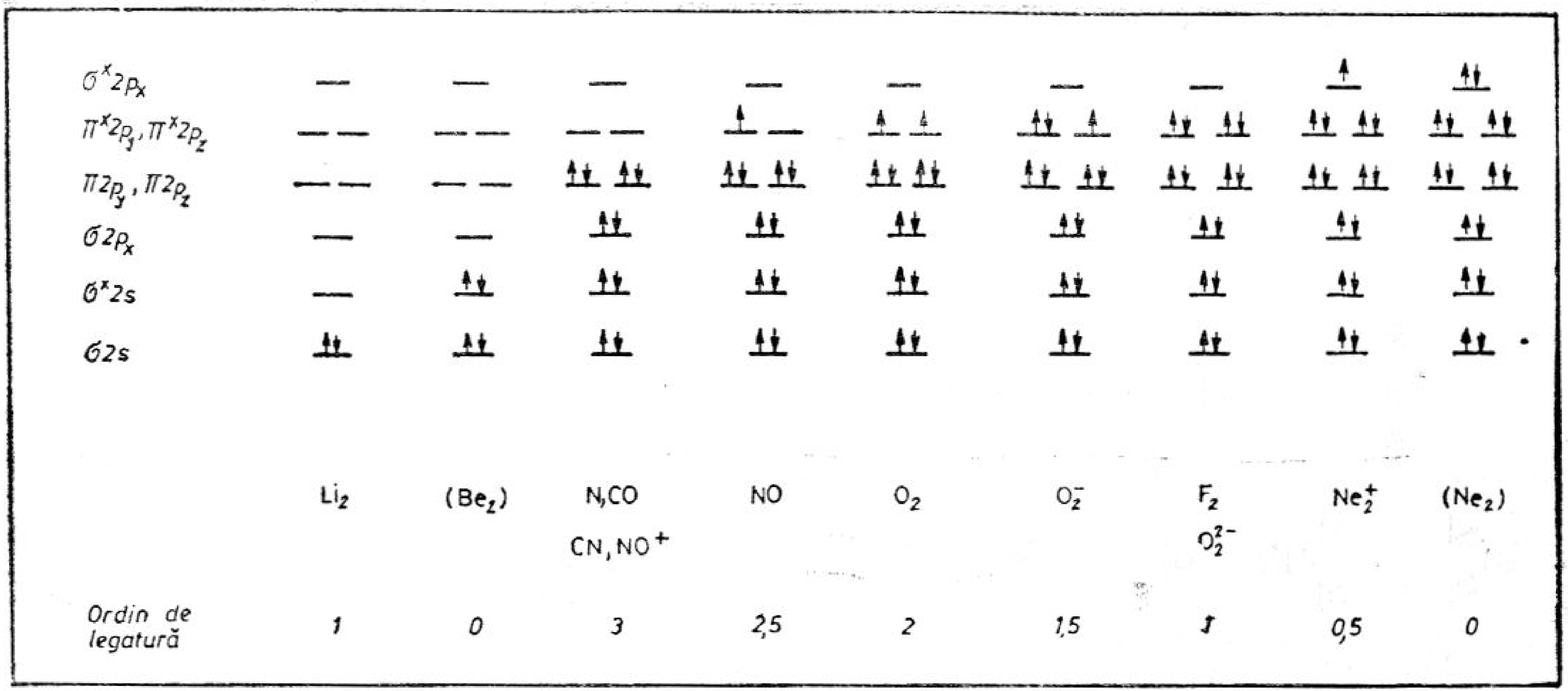
Configurația electronică a moleculelor homonucleare din perioada a doua și ordinul lor de legătură, sînt indicate în tabelul 3.3. Menționăm că în moleculele formate din atomi cu mai mulți electroni, electronii interiori din stratul *K* se găsesc în cîmpul predominant al unuia din nuclee, și pot fi atribuiți straturilor atomice ale atomilor izolați; deoarece nu participă la formarea legăturii, se numesc *electroni de nelegătură* și se notează cu *KK*.

Ordinea normală de ocupare cu electroni a stărilor $\sigma 2p_x$, $\pi 2p_z$ sau $\pi 2p_y$ este cea indicată în figura 3.6, *a*, în cazurile în care diferența dintre nivelele energetice de *OA* 2*s*, 2*p* este însemnată; în cazul în care această

Tabelul 33.

Configurația electronică a moleculelor din perioada a 2-a

MOLECULĂ	CONFIGURAȚIE ELECTRONICĂ	ORDIN DE LEGĂTURĂ
H_2^+	$(\sigma 1s)^1$	0,5
H_2	$(\sigma 1s)^2$	1,0
He^+	$(\sigma 1s)^2\ (\sigma^x 1s)^1$	0,5
He_2	$(\sigma 1s)^2\ (\sigma^x 1s)^2$	0
Li_2	$(\sigma 1s)^2\ (\sigma^x 1s)^2\ (\sigma 2s)^2$	1,0
Be_2	$(\sigma 1s)^2\ (\sigma^x 1s)^2\ (\sigma 2s)^2\ (\sigma^x 2s)^2$	0
B_2	$(\sigma 1s)^2\ (\sigma^x 1s)^2\ (\sigma 2s)^2\ (\sigma^x 2s)^2\ (\sigma 2p_x)^2$	1,0
N_2	$(\sigma 1s)^2\ (\sigma^x 1s)^2\ (\sigma 2s)^2\ (\sigma^x 2s)^2\ (\sigma 2p_x)^2\ (\pi 2p_y = \pi 2p_z)^4$.	3
N_2^+	$(\sigma 1s)^2\ (\sigma^x 1s)^2\ (\sigma 2s)^2\ (\sigma^x 2s)^2\ (\sigma 2p_x)^2\ (\pi 2p_y = \pi 2p_z)^3$	2,5
O_2	$(\sigma 1s)^2\ (\sigma^x 1s)^2\ (\sigma 2s)^2\ (\sigma^x 2s)^2\ (\sigma 2p_x)^2\ (\pi 2p_y = \pi 2p_z)^4\ (\pi^x 2p_y = \pi^x 2p_z)^2$	2,0
O_2^+	$(\sigma 1s)^2\ (\sigma^x 1s)^2\ (\sigma 2s)^2\ (\sigma^x 2s)^2\ (\sigma 2p_x)^2\ (\pi 2p_y = \pi 2p_z)^4\ (\pi^x 2p_y = \pi^x 2p_z)^1$	2,5
O_2^-	$(\sigma 1s)^2\ (\sigma^x 1s)^2\ (\sigma 2s)^2\ (\sigma^x 2s)^2\ (\sigma 2p_x)^2\ (\pi 2p_y = \pi 2p_z)^4\ (\pi^x 2p_y = \pi^x 2p_z)^3$	1,5
O_2^{2-}	$(\sigma 1s)^2\ (\sigma^x 1s)^2\ (\sigma 2s)^2\ (\sigma^x 2s)^2\ (\sigma 2p_x)^2\ (\pi 2p_y = \pi 2p_z)^4\ (\pi^x 2p_y = \pi^x 2p_z)^4$	1,0
F_2	$(\sigma 1s)^2\ (\sigma^x 1s)^2\ (\sigma 2s)^2\ (\sigma^x 2s)^2\ (\sigma 2p_x)^2\ (\pi 2p_y = \pi 2p_z)^4\ (\pi^x 2p_y = \pi^x 2p_z)^4$	1,0
Ne_2	$(\sigma 1s)^2\ (\sigma^x 1s)^2\ (\sigma 2s)^2\ (\sigma^x 2s)^2\ (\sigma 2p_x)^2\ (\pi 2p_y = \pi 2p_z)^4\ (\pi^x 2p_y = \pi^x 2p_z)^4\ (\sigma^x 2p_x)^2$	0


σ*2px
π*2py, π*2pz
π2py, π2pz
σ2px
σ*2s
σ2s
Li2
(Be2)
N,CO
CN, NO+
NO
O2
O2−
F2
O22−
Ne2+
(Ne2)
Ordin de legatură
1
0
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0

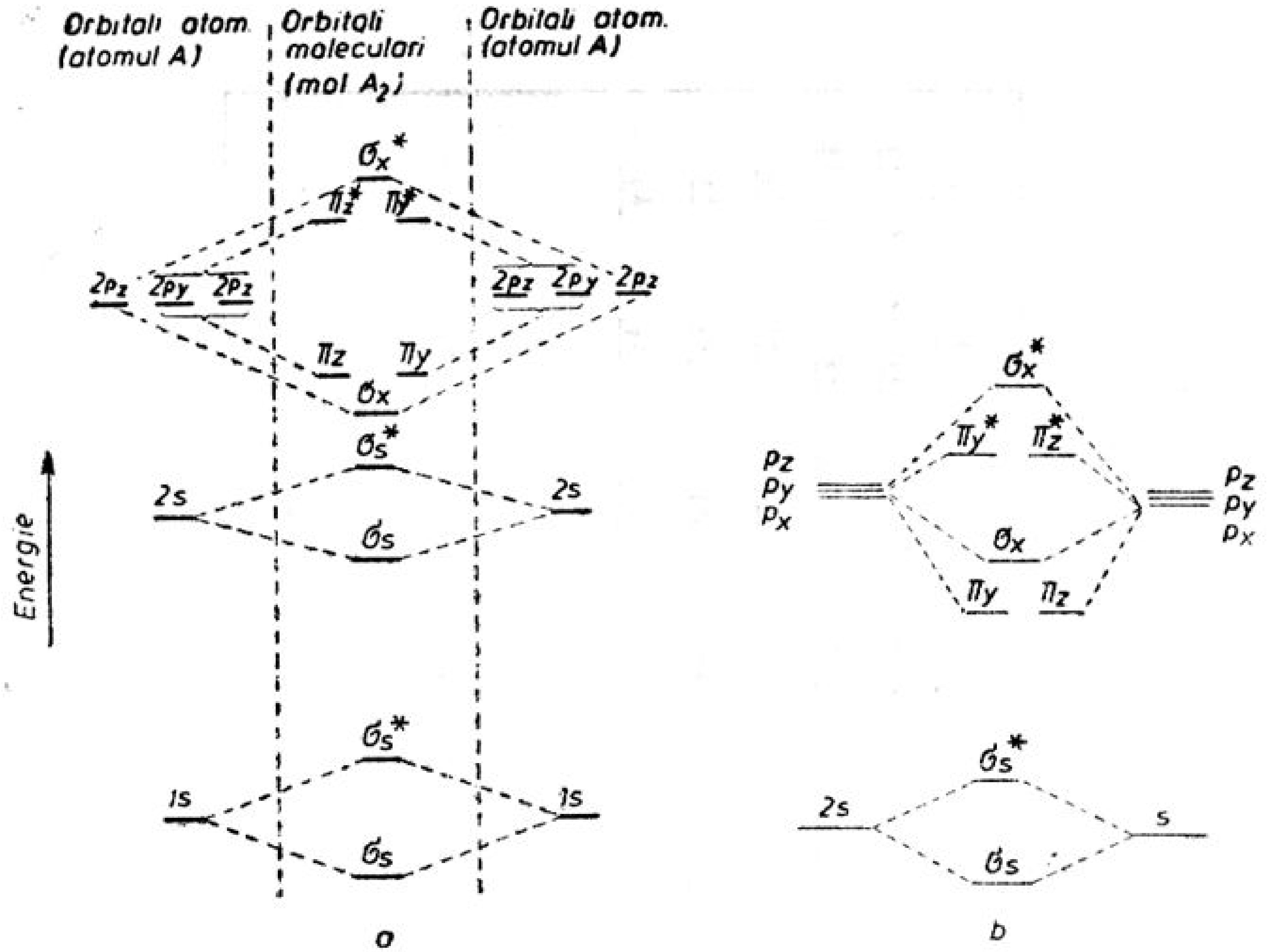


Fig. 3.6. Diagrama nivelelor energetice moleculare:
a — diferență însemnată între nivelele *OA* 2*s* și 2*p*; *b* — diferență mică între nivelele *OA* 2*s* și 2*p*.

diferență este destul de mică, ordinea de ocupare se inversează (fig. 3.6, *b*).

Orbitalii moleculari ai moleculelor N_2, O_2, F_2 sînt indicați în figurile 3.7; 3.8; 3.9.

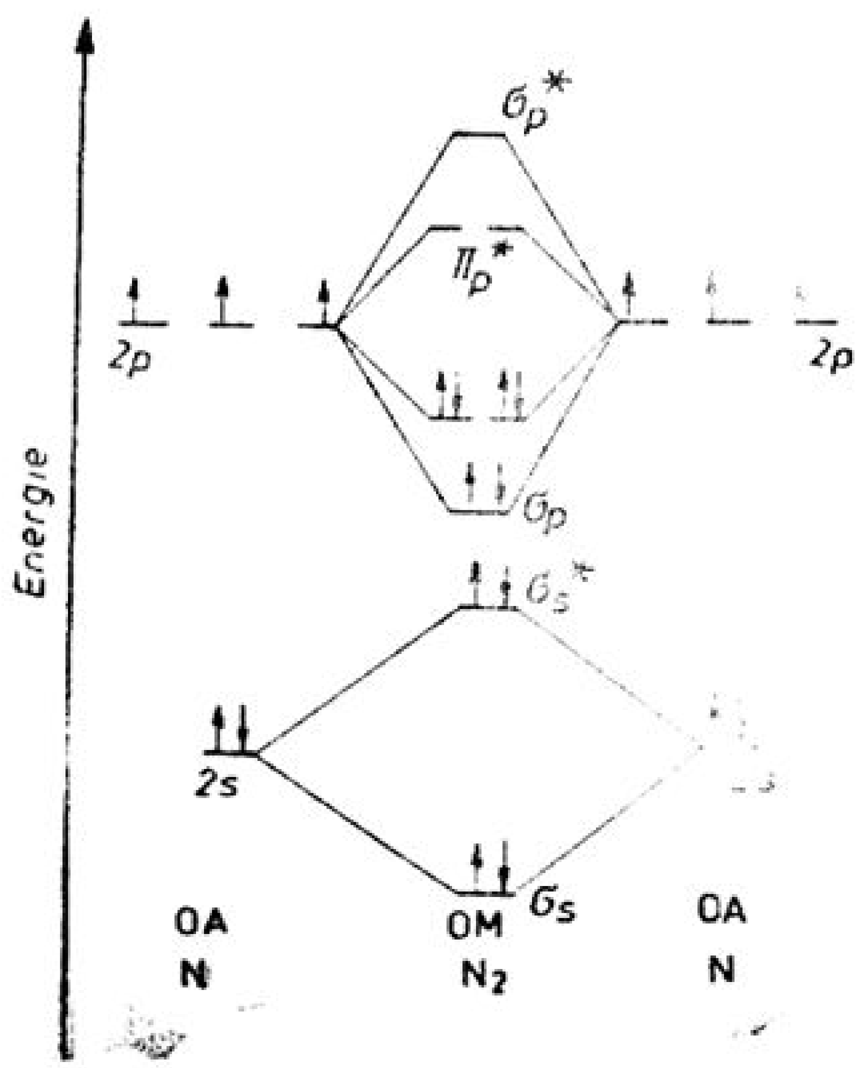


Fig. 3.7. Orbitali moleculari ai moleculei N_2.

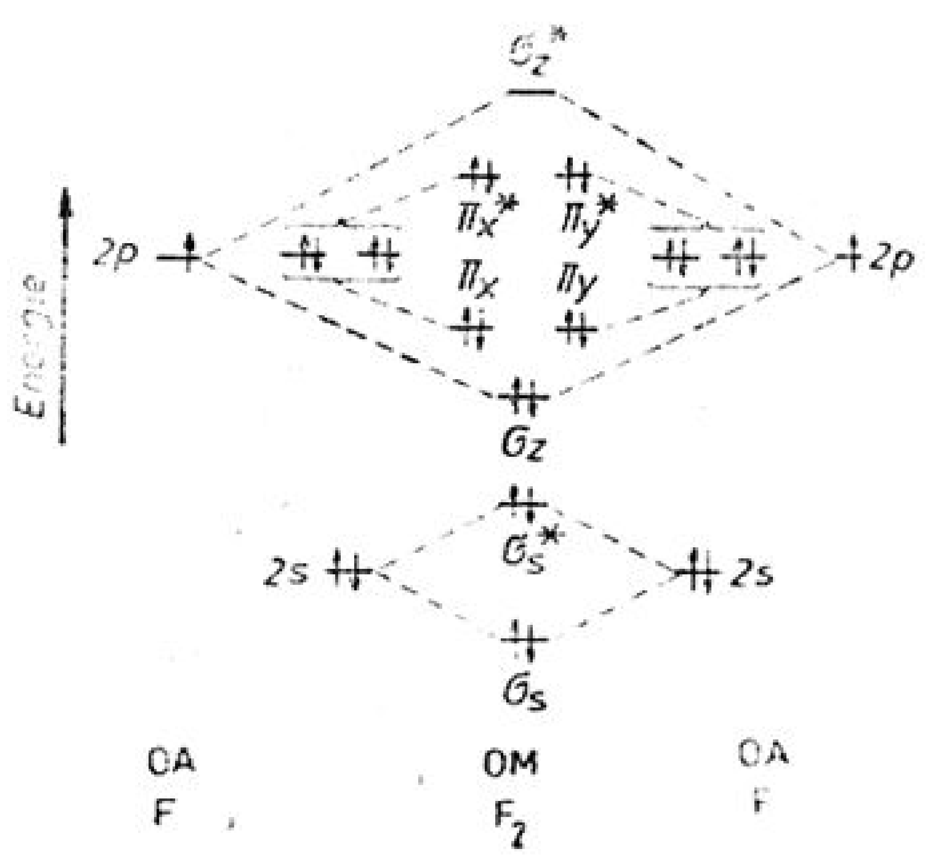


Fig. 3.8. Orbitali moleculari ai moleculei O_2.

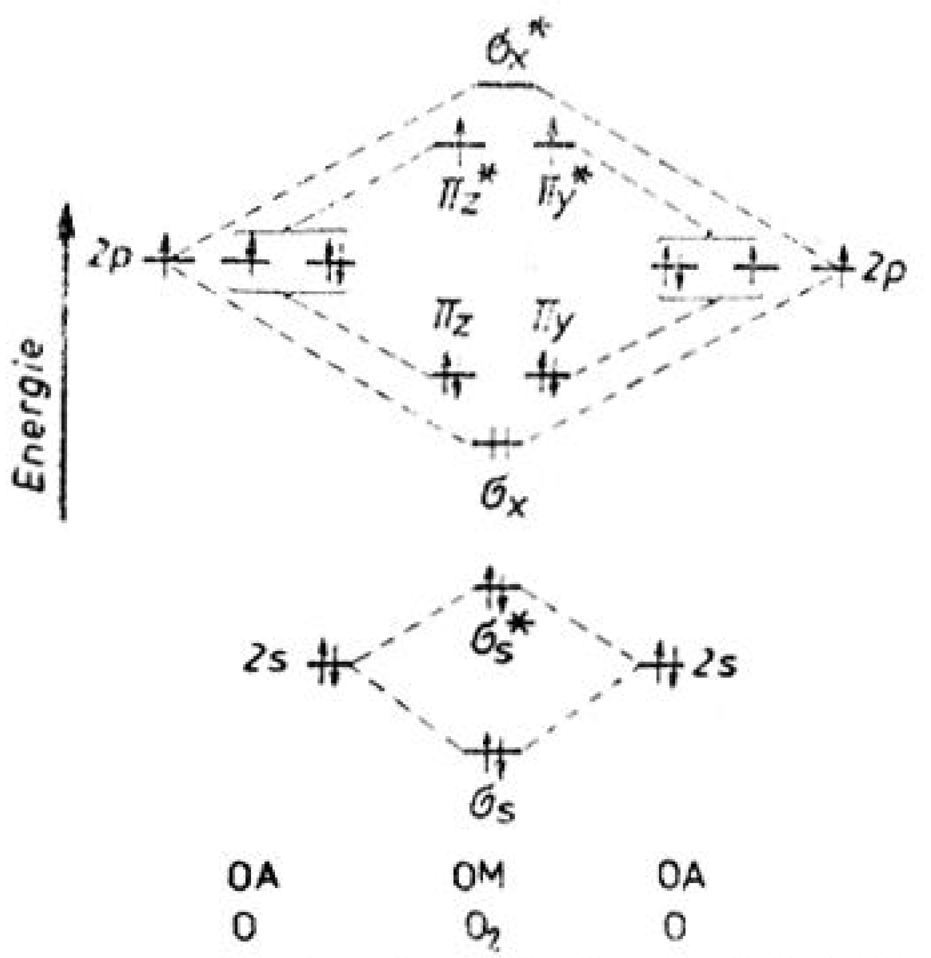


Fig. 3.9. Orbitali moleculari ai moleculei de F_2

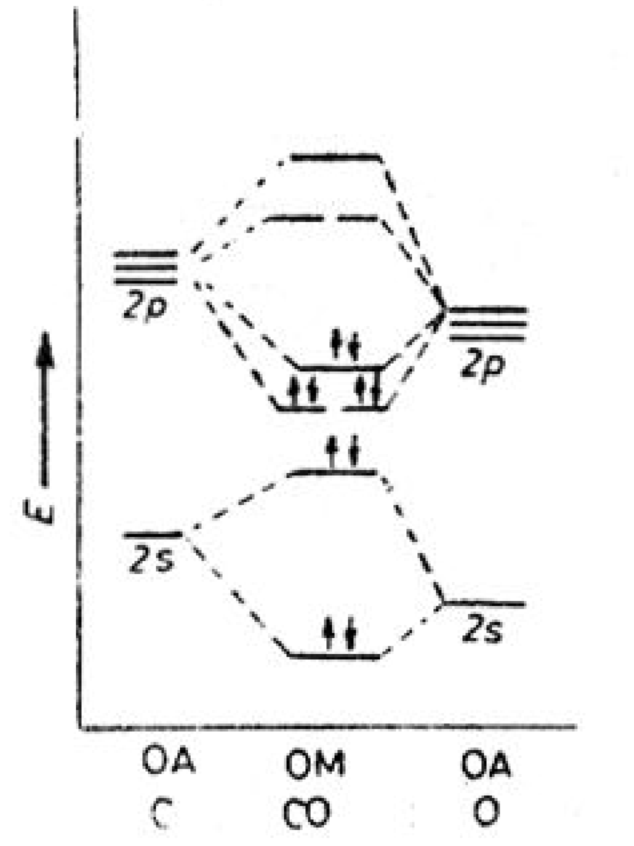


Fig. 3.10. Distribuţia electronilor în *OM* ai moleculei de oxid de carbon.

3.2.4.2. MOLECULE BIATOMICE HETERONUCLEARE

Formarea moleculelor biatomice din atomi diferiţi este posibilă numai dacă *OA*, care se interpătrund pentru a forma o legătură σ sau π, au energii comparabile, acelaşi semn şi aceeaşi simetrie faţă de axa de legătură. În acest caz *OA* ocupaţi cu cîte doi electroni cuplaţi nu participă la formarea legăturii, ci rămîn în jurul atomului respectiv, păstrîndu-şi şi caracterul atomic.

Să considerăm, de exemplu, molecula de oxid de carbon sau oxid de azot formate din cîte doi atomi cu *Z* destul de apropiate. În primul caz cei $6 + 8 = 14$ electroni ai celor doi atomi pot fi repartizaţi ţinînd seama de figura 3.6, *b*, în felul următor (fig. 3.10):

$$C(1s^2 2s^2 2p^2) + O(1s^2 2s^2 2p^4) \rightarrow CO\ [(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p_y = \pi 2p_z)^4(\sigma 2p_x)^2].$$

Ea conţine, ca şi molecula de azot, un surplus de 6 electroni *p* de legătură neechivalenţi, care formează o legătură σ şi două legături π, ceea ce ar implica existenţa unei legături triple între carbon şi oxigen. Se ştie însă că legătura dintre carbon şi oxigen este dublă în CO, iar distanţa dintre nucleul atomului de carbon şi de oxigen în molecula CO^+ scade, în timp ce distanţa creşte cînd N_2 trece în N_2^+. Acest lucru se poate explica admiţînd existenţa unei duble legături în molecula CO, care se transformă într-o legătură triplă la ionizarea ei (CO^+). Molecula neutră de CO cu cei doi atomi legaţi printr-o legătură dublă ($\sigma\pi$) avînd structura electronică:

$$(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\sigma 2p_x)^2$$

poate fi explicată numai admiţînd că cei doi electroni cuplaţi $2p_y^2$ ai oxigenului nu participă la legătură; ei rămîn în jurul atomului de oxigen şi îşi păstrează caracterul lor atomic.

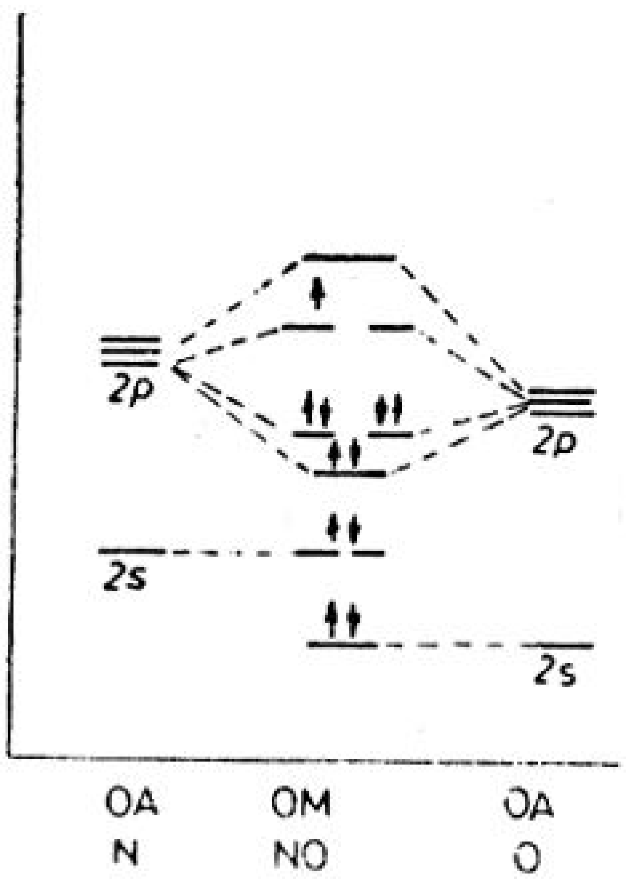


Fig. 3.11. Orbitali moleculari ai moleculei de oxid de azot.

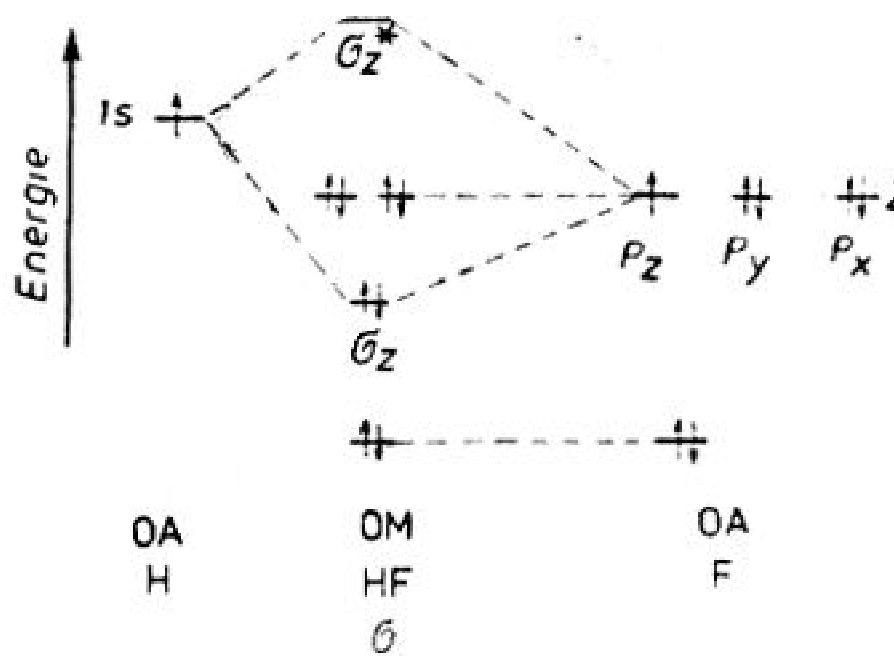


Fig. 3.12. Orbitali moleculari ai moleculei de HF

În cazul moleculei de NO:

$$N(1s^2 2s^2 2p^3) + O(1s^2 2s^2 2p^4) \rightarrow NO[(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p)^2(\pi 2p)^4(\pi^* 2p)^1],$$

ea conţine cinci electroni de legătură (fig. 3.11).

În cazul moleculei HF formată din 2 atomi cu Z îndepărtat dacă socotim direcţia axei H—F a nucleelor celor 2 atomi ca axă x, interpătrunderea cea mai avansată a *OA* se realizează între *OA* 1*s* a hidrogenului şi OA $2p_z$ a fluorului, ca în figura 3.12. În acest caz electronii cuplaţi ai fluorului ($2s^2$ $2p^4$) rămîn în jurul atomului respectiv şi nu participă la formarea legăturii. Orbitali respectivi (1 OA 2*s* + 2 *OA* 2*p*) se numesc *orbitali de nelegătură*, deoarece ei nu participă nici la stabilizarea legăturii, ca orbitali de legătură şi nici la destabilizarea ei ca cel de antilegătură.

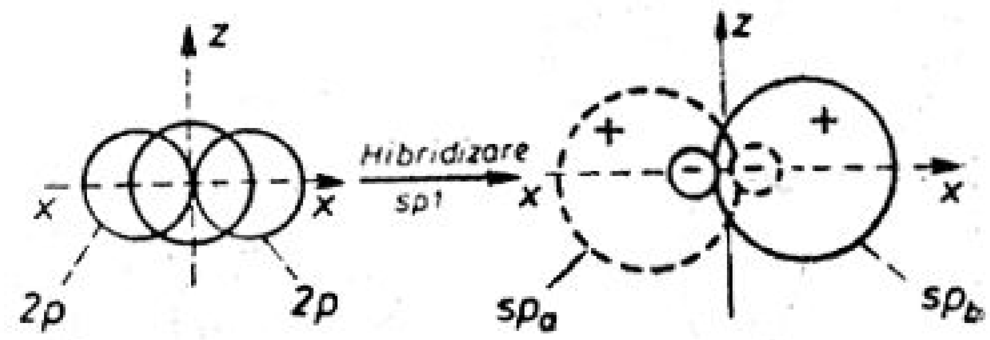
3.2.5. ORBITALI MOLECULARI HIBRIDIZAŢI

La formarea legăturilor covalente numai în puţine cazuri electronii se comportă ca aparţinînd unor *OA* puri, *s*, *p*, *d*, cu forme şi energii diferite, ci unor orbitali atomici hibrizi, care sînt combinaţii liniare ale *OA* puri. Orbitalii hibrizi sînt echivalenţi ca formă şi energie (degeneraţi), orientaţi în spaţiu, astfel încît să formeze între ei unghiuri cît mai mari posibile, egale între ele. Numărul *OA* hibrizi este egal cu numărul *OA* iniţiali participanţi la hibridizare. *Într-un orbital hibrid norul electronic este concentrat pe o anumită direcţie în spaţiu* şi se realizează interpătrunderi mai intense cu norii electronici ai altor atomi. Direcţiile *OA* hibrizi reprezintă chiar direcţiile covalenţelor.

Pentru promovarea electronilor din *OA s* în *OA p* sau *d*, ca urmare a unor tranziţii electronice şi a transformării *OA* respectivi în orbitali hibrizi, se consumă energie, numită energie de promovare, respectiv energie de hibridizare, care este amplu compensată de energia de legătură care se degajă la formarea noilor legături hibride.

În funcţie de numărul şi natura *OA* care participă la formarea legăturilor covalente se cunosc diferite tipuri de hibridizări.

3.2.5.1. HIBRIDIZAREA sp



Atomii care au în stratul de valență numai doi electroni, ocupă un *OA s*; la formarea de combinații covalente, se produce o hidridizare între un orbital *s* și unul *p*: rezultă doi orbitali hibridizați *sp* digonal, coliniari, echivalenți, ocupați fiecare cu cîte un electron necuplat (fig. 3.13). Așa se comportă beriliu în $BeCl_2$, Hg în $HgCl_2$ etc. Astfel, prin combinarea unui *OA* 2*s* cu *OA* $2p_x$ a beriliului sau mercurului, rezultă doi orbitali hibrizi echivalenți: 2 sp_a^1 și 2 sp_b^1, dispuși de-a lungul axei de orientare a orbitalului 2*p* (fig. 3.13), care au aceeași formă disimetrică, sînt dirijati în sens invers unul față de altul și sînt de 1,933 ori mai lianți decît *OA s* pur.

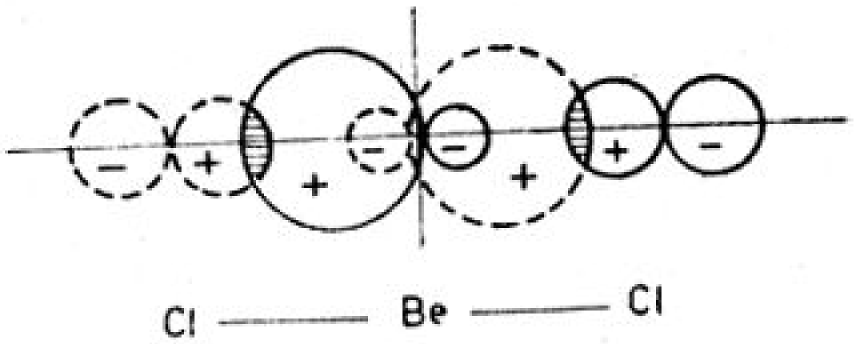


Fig. 3.13. Hibridizarea *sp* la $BeCl_2$

Cei doi *OA* hibrizi se combină fiecare cu cîte un orbital atomic $3p_x$ a halogenului și formează molecula liniară $BeCl_2$ sau $HgCl_2$ în care axele celor două legături formează un unghi de 180°, iar energia de legătură a fiecărui atom de halogen cu atomul de beriliu sau de mercur, are aceeași valoare (fig. 3.13).

Orbitalii hibrizi se aseamănă, după cum se vede, cu orbitalii *p*, dar sînt deformați unilateral, cu o extremitate a lobului mult mărită și cealaltă foarte redusă. În felul acesta, la formarea legăturii se realizează o interpătrundere mult mai intensă a norilor electronici vecini, comparativ cu orbitalii *s* sau *p* puri, iar legăturile hibride formate sînt mult mai puternice decît legăturile prin electroni *s* sau *p*.

3.2.5.2. HIBRIDIZAREA sp^2

Atomii care dispun numai de trei electroni pentru formarea legăturilor covalente, cum este borul ($2s^2\ 2p^1$) în BX_3 sau H_3BO_3 se hibridizează un *OA* 2*s* cu doi *OA* 2*p*, formînd trei *OA* hibridizați sp^2, echivalenți, ocupați fiecare cu cîte un electron (fig. 3.14). Cei trei orbitali hibridizați sp^2, trigonali, sînt situați în același plan, cu atomul de bor în centru, axele lor formînd unghiuri de 120°, și sînt de 1,991 ori mai lianți decît un *OA s* pur.

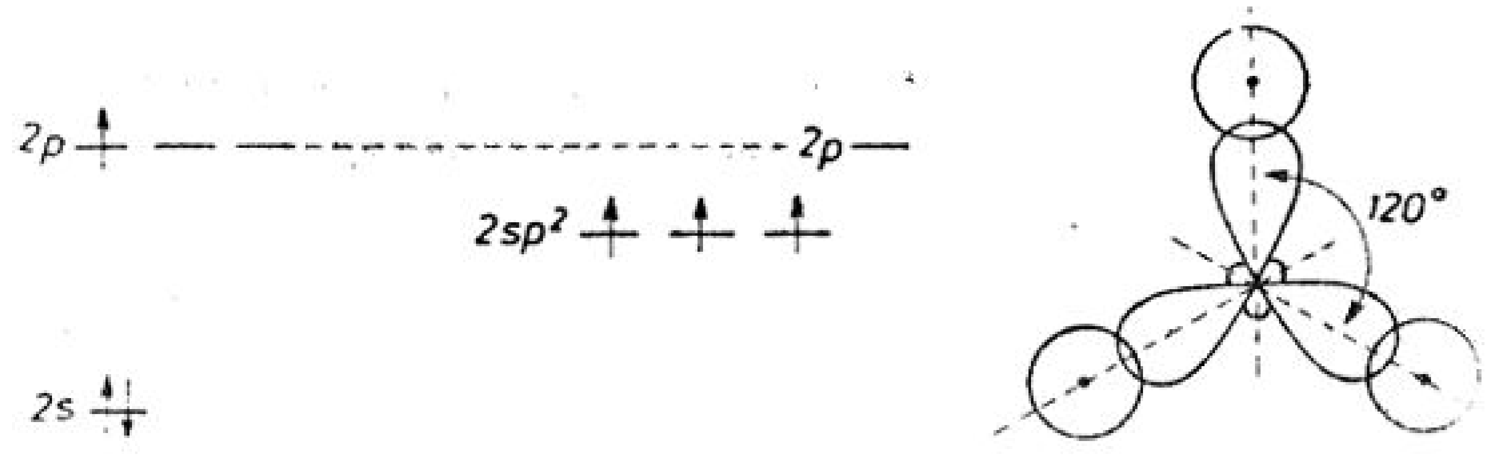


Fig. 3.14. Hibridizarea sp^2

3.2.5.3. HIBRIDIZAREA sp^3

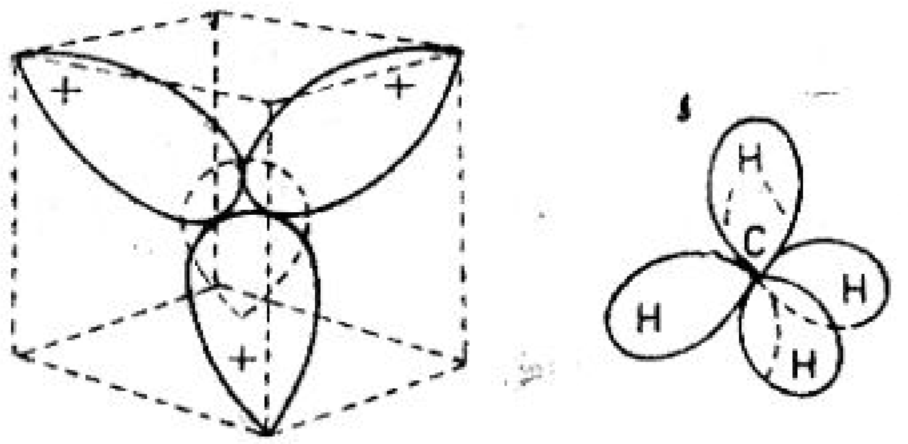


Fig. 3.15. Hibridizarea sp^3

Atomii care dispun de patru electroni în ultimul strat, ca de exemplu carbonul ($2s^2$ $2p^2$), formează compuşi covalenţi, ca de exemplu CH_4, SiX_4 hibridizarea *OA* 2*s* cu trei *OA* 2*p*, obţinînd patru *OA* hibridizaţi sp^3.

Energia de promovare $s^2p^2 \rightarrow sp^3$ şi energia de hibridizare $sp^3 \rightarrow$ hibrid, în jur de 8 eV, este compensată de energia ce se cîştigă prin formarea a patru legături C—H. Cei 4 *OA* hibridizaţi sp^3 ale carbonului, echivalente între ele, şi de două ori mai lianţi decît un *OA* *s* pur sînt orientate în direcţia vîrfurilor unui tetraedru regulat, în al cărui centru se află nucleul atomului C; unghiul dintre axele a 2 *OA* sp^3 este de 109°,28′ (fig. 3.15).

Se mai întîlneşte la SiX_4, silani, NH_4^+, R_4N^+, R_4As^+, AlH_4^-, BF_4^-, HgX_4^{2-}, ZnX_4^{2-}, CdX_4^{2-}, XO_4^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, etc.

În tabelul 3.4 sînt sintetizate caracteristicele orbitalilor hibridizaţi *sp*, sp^2 şi sp^3.

Tabelul 3.4

Orbitali hibridizaţi

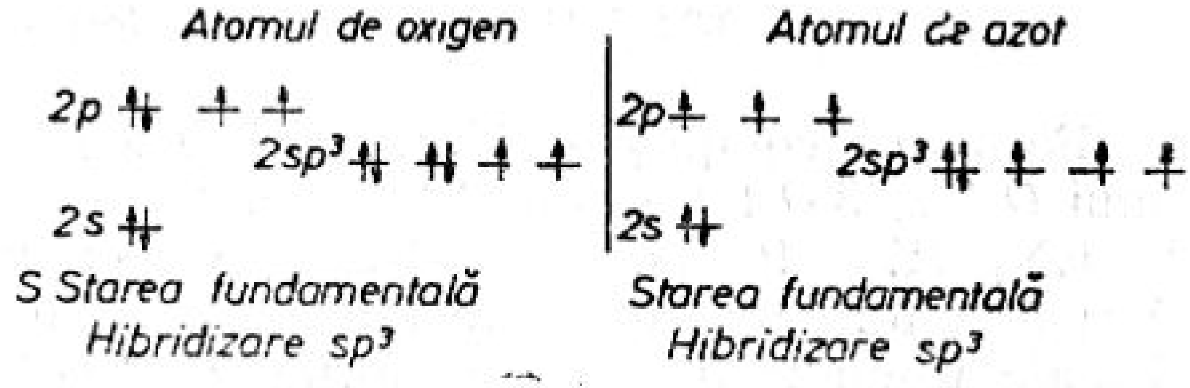
Tipul orbitalului	*Nume*	*Caracter OA*		*Unghi de valenţă*	*Configuraţie spaţială*	*Tipul legăturii*
		s	*p*			
sp	Diagonal	1/2	1/2	180°	Liniară	σ
sp^2	Trigonal	1/3	2/3	120°	Triunghiular-coplanară	σ
sp^3	Tetraedric	1/4	3/4	109,28°	Tetraedrică	σ

3.2.5.4. ORBITALI HIBRIDIZAŢI AI OXIGENULUI, AZOTULUI ŞI ALE ELEMENTELOR DIN PERIOADELE 3, 4 şi 5

Hibridizarea *OA* *s* şi *p* este o proprietate specifică elementelor din perioada 2 şi este favorizată de volumul mic al atomilor. Atomii de oxigen ($2s^2$ $2p^4$) şi de azot ($2s^2$ $2p^3$) nu păstrează în H_2O şi în NH_3 aceste configuraţii întîlnite în starea lor fundamentală. În acest caz, $\widehat{HOH}$ ar trebui să fie de 90°, iar cele două perechi de electroni neparticipanţi ar trebui să ocupe orbitalii de nelegătură 2*s* şi 2*p*. În mod analog la NH_3, cele trei legături N—H ar trebui să formeze unghiuri de 90° şi electronii neparticipanţi să ocupe orbitalul 2*s*. În realitate, $\widehat{HOH}$ din apă este de 104,5° iar $\widehat{HNH}$ din amoniac este de 106,6°, mult mai apropiate de 109,5°, decît de 90°. Acest fapt indică o hibridizare de tip sp^3 a orbitalilor electronilor de legătură şi de nelegătură (fig. 3.16).

La hidrurile nemetalelor din perioadele 3, 4 şi 5, de tipul H_2E şi H_3E, unghiurile de valenţă sînt apropiate de 90° (90—92°), ceea ce indică o lipsă

Fig. 3.16. Configurațiile electronice la atomii de oxigen și azot liberi și combinați în H_2O, respectiv NH_3



de hibridizare; în aceste hidruri, orbitalii de legătură provin din interpătrunderea a 2 sau 3 *OA p* ai atomului central (S, Se, Te respectiv P, As, Sb) cu cîte un *OA* 1 *s* a hidrogenului, cu formarea a 2, respectiv 3 legături σ (*sp*). *Electronii neparticipanți* la legătură se găsesc într-un *OA s* nehibridizat (orbital de nelegătură), de energie inferioară electronilor din *OA p*; fiind mai puternic atrași de nucleu, acești electroni neparticipanți au o reactivitate inferioară electronilor *p* și se numesc *electroni inerți*. Existența lor într-un *OA* nehibridizat explică bazicitatea inferioară a: PH_3, AsH_3 comparativ cu NH_3.

În grupa IV, *a*, la carbon și siliciu, cu tendință mare de a se hibridiza, perechea de electroni inerți se manifestă foarte slab; la Sn și Pb ea devine accentuată.

3.2.5.5. HIBRIDIZAREA d^3s, TETRAEDRICĂ

Hibridizarea d^3s este analoagă cu hibridizarea sp^3 sau tetraedrică, de care se deosebește numai prin natura (tipul) *OA* care participă la formarea celor 4 *OA* hibridizați d^3s. La formarea compușilor hibridizați d^3s, participă 3 *OA* $(n-1)$ *d* și un *OA s*, formînd 4 *OA* hibridizați d^3s, echivalenți, orientați tetraedric cu 109,28°.

Se întîlnește la TiO_4^{4-}, VO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, MnO_4^{2-}, MnO_4^- etc.

3.2.5.6. HIBRIDIZAREA dsp^2 (sp^2d) PLAN PĂTRATICĂ

La formarea compușilor cu hibridizare dsp^2 (sp^2d) participă tot 4 *OA*, ca și la hibridizarea sp^3, și anume un *OA* $(n-1)d$, un *OA s* și un *OA p*, formînd 4 *OA* hibridizați dsp^2, echivalenți, orientați la 90° unul de altul, dar în același plan, coplanari (fig. 3.17, *a*).

Se întîlnește la combinațiile complexe ale Pt(II), Pd(II), Ir(I), Ni(II).

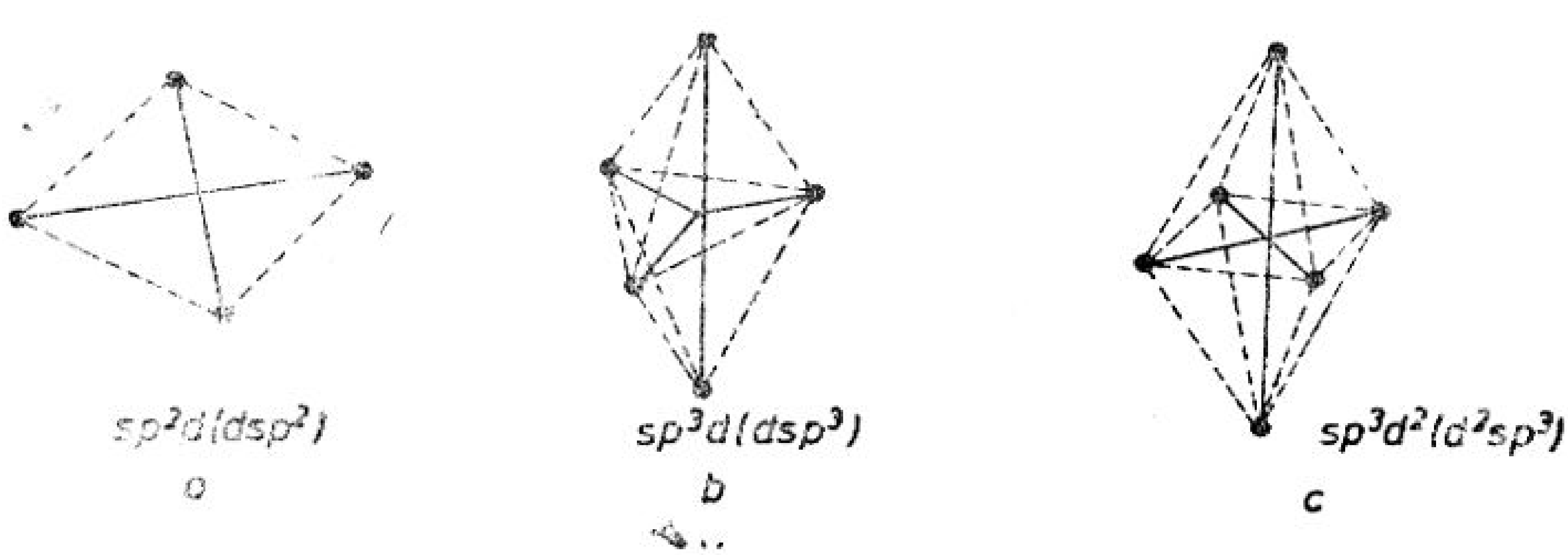


Fig. 3.17. Hibridizări cu participarea *OA*, *s*, *p*, *d* (*dsp*):
a — plan pătratică sp^2d (dsp^2); *b* — bipiramidală sp^3d (dsp^3); *c* — octaedrică sp^3d^2 (d^2sp^3).

3.2.5.7. HIBRIDIZAREA sp^3d (dsp^3), BIPIRAMIDICĂ

Formarea compușilor hibridizați sp^3d sau dsp^3 are loc cu participarea unui *OA s*, 3 *OA p* și un *OA d* sau $(n-1)d$, neechivalenți. Se întîlnește la EX_5 (E = P, As, Sb), $M(CO)_5$ respectiv la MX_5 (M = U, Nb, Ta). Astfel, la formarea PCl_5prin hibridizarea unui *OA* 3 *s* cu 2 *OA* $3p$, $3p_x$ și $3p_y$ ale atomului de fosfor se formează 3 *OA* hibrizi sp^2, care formează cu cîte un *OA* $3p_z$ a 3 atomi de clor, trei legături identice (echivalente), cu $\widehat{ClPCl} = 120°$ (fig. 3.17, *b*).

Atomul de fosfor, după hibridizarea sp^2 (trigonală) mai dispune de *OA p* ($3p_z$) și *OA 3d* ($3d_z$), care prin hibridizare formează doi *OA* hibrizi p_z, d_z, echivalenți, dar diferiți de primele trei, care cu cîte *OA* p_z a clorului formează două legături σ, axiale mai slabe, așezate perpendicular pe cele trei legături hibridizate sp^2 (fig. 3.17, *b*).

Configurația spațială a PCl_5 și a moleculelor hibridizate sp^3d sau dsp^3 corespunde unei bipiramide trigonale simetrice, cu atomul de fosfor în centru și atomii de clor în vîrfuri.

3.2.5.8. HIBRIDIZAREA sp^3d^2 (d^2sp^3), OCTAEDRICĂ

Se întîlnește la SF_6, UF_6, PF_6^-, SiF_6^{2-}, AlF_6^{3-} și la complecșii metalelor tranziționale cu *NC* = 6. La formarea ei participă o *OA s*, 3 *OA p* și 2 *OA d* din același strat din substratul $(n-1)$ *d* care formează 6 *OA* hibridizați sp^3d^2 (d^2sp^3), a căror axe sînt orientate după direcțiile care leagă centrul unui octaedru de cele 6 vîrfuri (fig. 3.17, *c*).

3.2.5.9. LEGĂTURI DUBLE ȘI TRIPLE ȘI HIBRIDIZAREA sp ȘI sp^2 LA CARBON

Hibridizarea sp (legătura acetilenică, σππ). Din cei 4 *OA* ai fiecărui atom de carbon, ocupați cu cîte un electron se hibridizează cîte un *OA* 2*s* cu un *OA* $2p_x$ și formează 2*OA* hibrizi sp_a^1 și sp_b^1, echivalenți, de 1,933 ori mai lianți decît un *OA* 2*s* pur (fig. 3.18, *a*); ei formează între ei și și cu cei 2 *OA* 1*s* a celor 2 atomi de hidrogen din molecula acetilenei, 3 legături σ; *OA* $2p_y$ și $2p_z$ ale atomilor de carbon nehidrizați formează 2 legături π perpendiculare una pe alta și pe planul legăturii σ (fig. 3.18, *c*).

Se mai întîlnește la cianogen N ≡ C—C ≡ N, cianuri $C \equiv N^-$, tiocianați $R-S-C \equiv N^-$, izotiocianați R—N = C = S, halogen cianuri X—C = N, CO_2, COS, CS_2, CSe_2, COSe etc.

Hibridizarea sp^2 (legătura etilenică, σπ). Prin hibridizarea unui *OA* 2*s* cu 2 *OA p* ale fiecărui atom de carbon din molecula etenei se formează cîte 3 *OA* hibrizi sp^2, echivalenți, cu aceeași formă disimetrică, a căror axe sînt coplanare și formează între ele unghiuri de 120°, de 1,991 ori mai lianți decît *OA s* pur (fig. 3.19). Cei 3 *OA* hibridizați sp^2 ale fiecărui atom de carbon formează între ei și cu cei 4 *OA* 1*s* a celor 4 atomi de hidrogen din molecula etenei, 5 legături σ. Prin suprapunerea norilor electronici ai celor 2 *OA* $2p_z$ nehibridizați a celor 2 atomi de carbon, ocupați fiecare cu cîte un electron, se formează o legătură π, perpendiculară pe planul

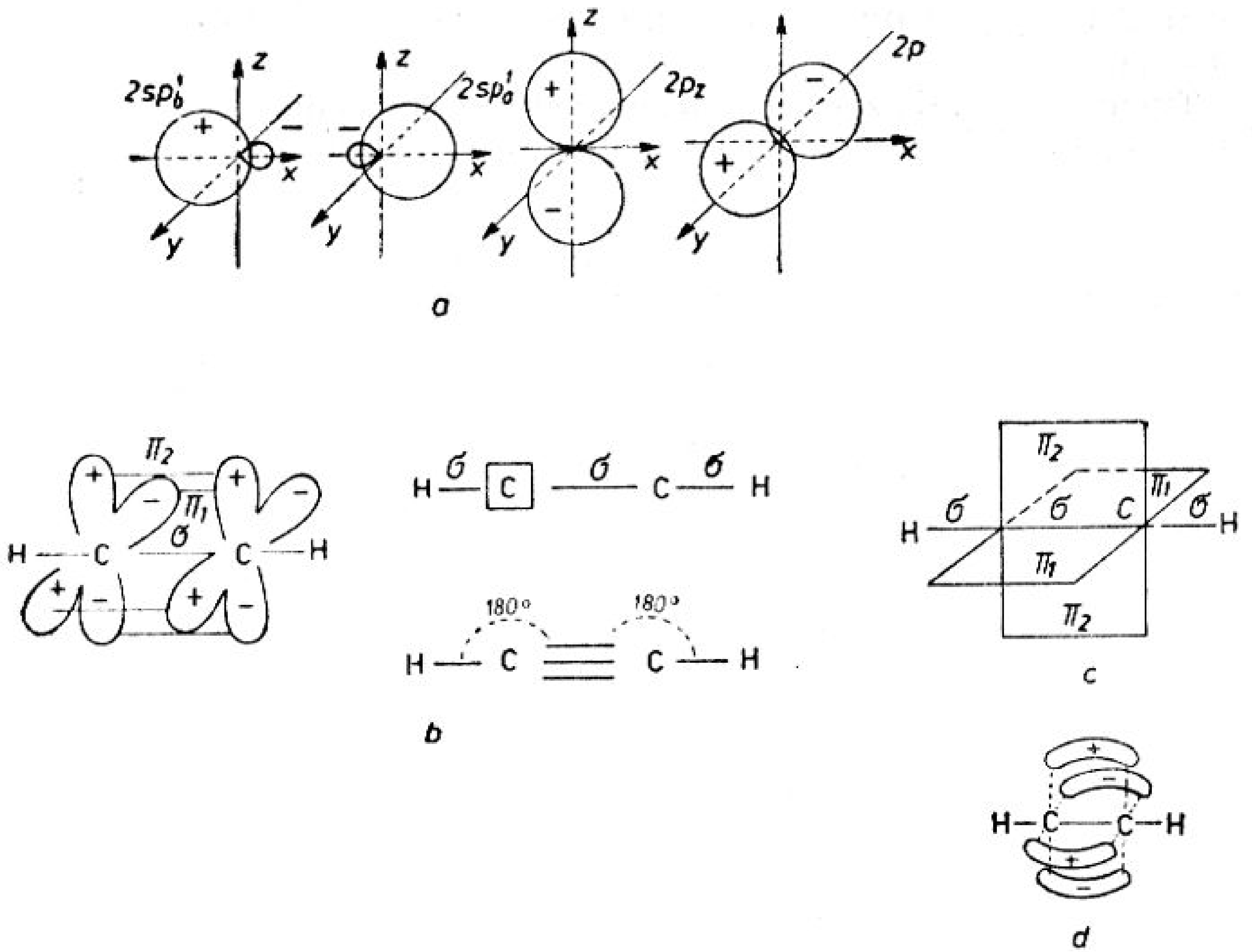


Fig. 3.18. Hibridizarea sp la atomul de carbon, legătura acetilenică ($\sigma\pi\pi$):
a — cei 4 *OA* ale atomului de carbon după hibridizarea sp; *b* — schema legăturilor în molecula de acetilenă; *c, d* — planurile celor două legături π în molecula de acetilenă.

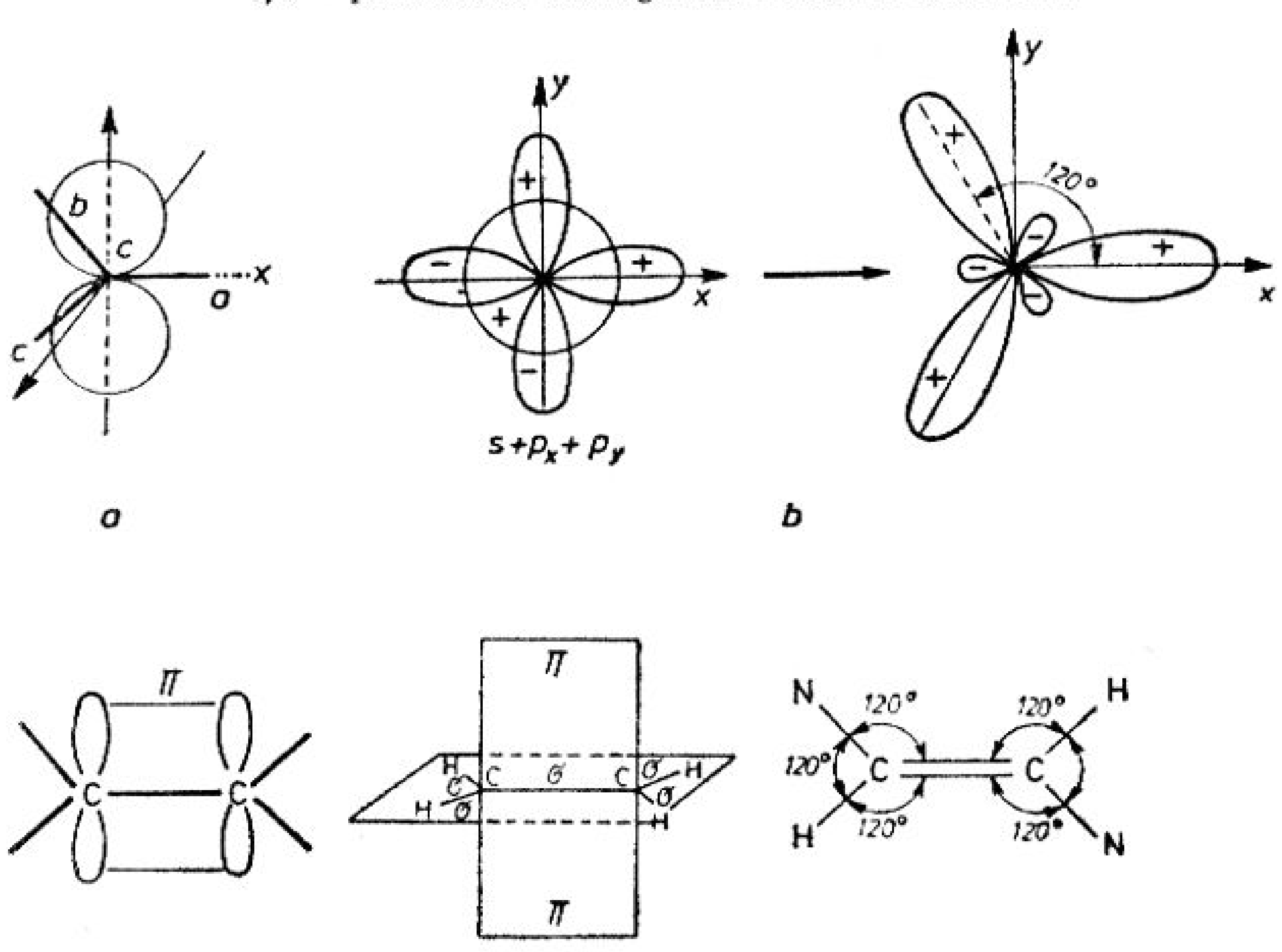


Fig. 3.19. Hibridizarea sp^2 la atomul de carbon (legătura etilenică, σ π):
a — reprezentarea spațială a valențelor atomului de carbon după hibridizarea sp^2; *b* — cei 3 *OA* hibridizați sp^2; *c* — schema legăturilor în molecula de etenă,

legăturilor σ (fig. 3.19). Se mai întîlneşte la COX_2, CO_3^{2-}, $CO(NH_2)_2$, NO_3^-, BiO_3^- etc.

Tipurile de hibridizări şi caracteristicile lor sînt indicate în tabelul 3.5, iar în figura 3.20, configuraţiile spaţiale ale moleculelor.

Tabelul 3.5

Tipuri de hibridizări

NC	*Hibridizare*	*Configuraţie spaţială*	*Orbitali folosiţi pentru legături π*	
			Puternice	*Slabe*
2	sp	Liniară (180°)	p^2d^2	
	dp	Liniară	p^2d^2	
	ds	Unghiulară	$d(pd)$	$p(pd)$
	p^2	Unghiulară	$d(pd)$	$d(sd)$
	d^2	Unghiulară	$d(pd)$	$p(spd)$
3	sp^2	Triunghiulară (120°)	pd^2	d^2
	dp^2	Triunghiulară	pd^2	d^2
	dsp	Plan asimetrică	pd^2	$(pd)d$
	d^2s	Plan trigonală		
	d^2p	Piramidă trigonală		$(sd)p^2d^2$
	p^3	Piramidă trigonală	pd^2	$(pd)d$
	d^3	Triunghiulară	pd^2	p^2
4	sp^3	Tetraedru (109°, 28′)	d^2	d^3
	d^3s	Tetraedru (109°, 28′)	d^2	p^3
	dsp^2	Plan pătrat (90°)	d^2p	
	d^2p^2	Plan pătrat	d^2p	d
	d^2sp	Tetraedru neregulat	—	d
	dp^3	Tetraedru neregulat	—	s
	d^3p	Tetraedru neregulat	—	s
	d^4	Piramidă tetragonală	d	$(sp)d$
5	dsp^3	Bipiramidă trigonală (90–120°)	d^2	d^2
	d^3sp	Bipiramidă trigonală (90–120°)	d^2	p^2
	d^2sp^2	Piramidă tetragonală	d	pd^2
	d^4s	Piramidă tetragonală	d	p^3
	d^2p^3	Piramidă tetragonală	d	sd^2
	d^4p	Piramidă tetragonală	d	sp^2
	d^3p^2	Pentagonală plană	pd^2	
	d^5	Piramidă pentagonală	—	$(sp)p^2$
6	d^2sp^3	Octaedru	d^3	
	d^3sp^2	—		
	d^4sp	Prismă trigonală	—	p^3d
	d^5s	—		
	d^3p^3	Antiprismă trigonală	—	sd
	d^4p^2	—		
	d^5p	Prismă trigonală	—	p^2d
7	d^3sp^3	Bipiramidă pentagonală		d^2
	d^4sp^2	Prismă tetragonală cu feţe centrate		dp
	d^5sp	Octaedru cu feţe centrate		p^2
	d^4p^3	—		ds
	d^5p^2	Prismă tetragonală cu feţe centrate		ps
8	d^4sp^3	Dodecaedru	d	—
	d^5sp^2	Prismă cu feţe centrate	p	—
	d^5p^3	Antiprismă tetragonală	—	s
9	d^5sp^3	Tripiramidă		

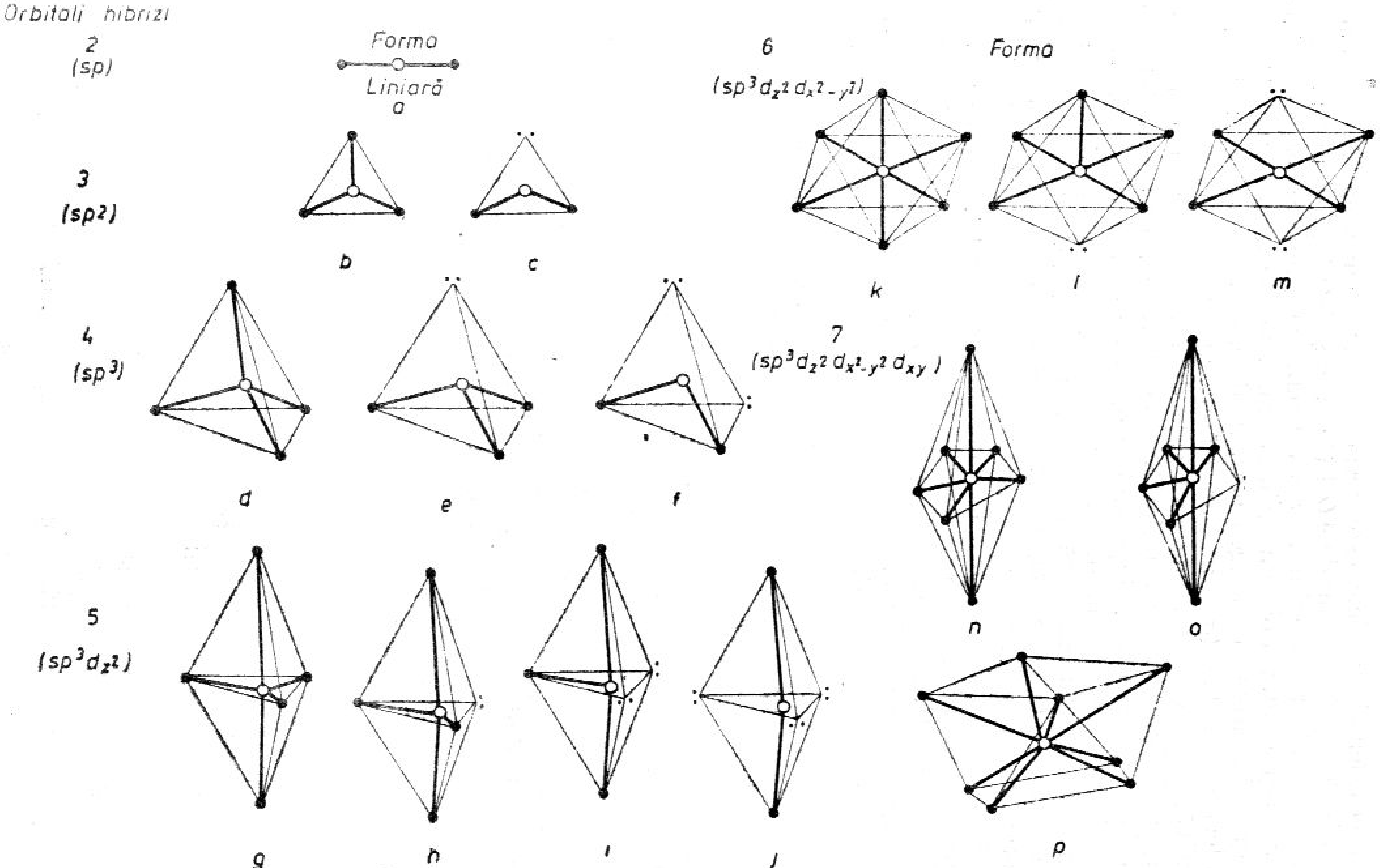


Fig. 3.20. Structuri spațiale și tipul de hibridizare al moleculelor:

a — liniară; *b* — triungihulară; *c* — unghuilară; *d* — tetraedrică; *e* — piramidă trigonală; *f* — unghuilară; *g* — bipiramidă trigonală; *h* — tetraedru neregulat; *i* — formă *T*; *j* — liniară; *k* — octaedru; *l* — piramidă pătratică; *m* — plan pătratică; *n* — bipiramidă pentogonală; *o* — octaedru neregulat; *p* — antiprismă plană.

3.2.5.10. ORBITALI MOLECULARI EXTINȘI ȘI ELECTRONI p DELOCALIZAȚI. REZONANȚĂ (CONJUGARE)

Legea covalenței maxime este respectată la elementele din perioada a doua (Li—Ne); ele dispun de 4*OA* (1*OA* *s* și 3*OA* *p*) și pot primi, în stratul lor de valență, maximum 8 electroni. Din această cauză acidul azotic este reprezentat obișnuit prin formula de structură (fig. 3.21, *a*) în care, unul din atomii de oxigen nelegați de hidrogen este legat de azot printr-o legătură dublă ($\sigma + \pi$), iar celălalt, printr-o legătură simplă (σ) coordinativă, în care atomul de azot este donor. Acest lucru ar duce la o diferențiere în lungimile legăturilor N = O și N—O, fapt desmințit de măsurătorile experimentale, după care atomul de oxigen al grupei O—H se află la 1,41 Å de atomul de azot, iar ceilalți doi atomi de oxigen se găsesc la aceeași distanță față de azot, 1,22 Å, distanță intermediară între legătura N—O și N=O. Cei 3 atomi de oxigen din molecula de acid azotic sînt coplanari cu atomul de azot. Molecula de acid azotic poate fi reprezentată însă și prin formula din figura 3.21, *b*, care se deosebește de precedenta numai prin poziția unei perechi de electroni neparticipanți și a electronilor π. Trecerea de la o formulă la alta se poate explica imaginîndu-se o deplasare de electroni, în sensul săgeților curbe din formula dată în figura 3.21, *c* a unei perechi de electroni neparticipanți de la oxigenul legat coordinativ și a electronilor π, mult mai mobili față de electronii σ. Electronii care suferă această deplasare în cadrul aceleași molecule se numesc *electroni delocalizați*; fenomenul respectiv se numește *conjugare* sau *rezonanță (mezomerie)* și este frecvent întîlnit în chimie.

În mod analog formula SO_2 și a CO_2 poate fi reprezentată prin structurile limită (*a, b, c*) indicate în figura 3.22, *a, b, c*,.

Ținînd seama de faptul că norii electronilor π nu sînt localizați la una sau cealaltă legătură S—O sau C—O, ci repartizați în mod egal la ambele legături, delocalizați, se poate explica identitatea celor doi atomi de oxigen legați de atomul de sulf sau de carbon (fig. 3.22), fiecare legătură S—O, respectiv C—O fiind intermediară între o legătură simplă σ și o legătură dublă $\sigma + \pi$. În acest sens în loc de a formula compușii mezomeri prin două sau mai multe structuri limită, așa cum s-a procedat pentru ionul NO_3^- se utilizează adesea și formule unice, cu aceeași semnificație, dar mai simple, ca cele indicate în figurile 21.1 și 21.2.

Ca și în exemplul precedent nici una din structuri nu explică în totalitate comportarea moleculei, a cărei reprezentare corectă este intermediară celor trei reprezentări date. Fiecare formulă reprezintă cîte o posibilitate

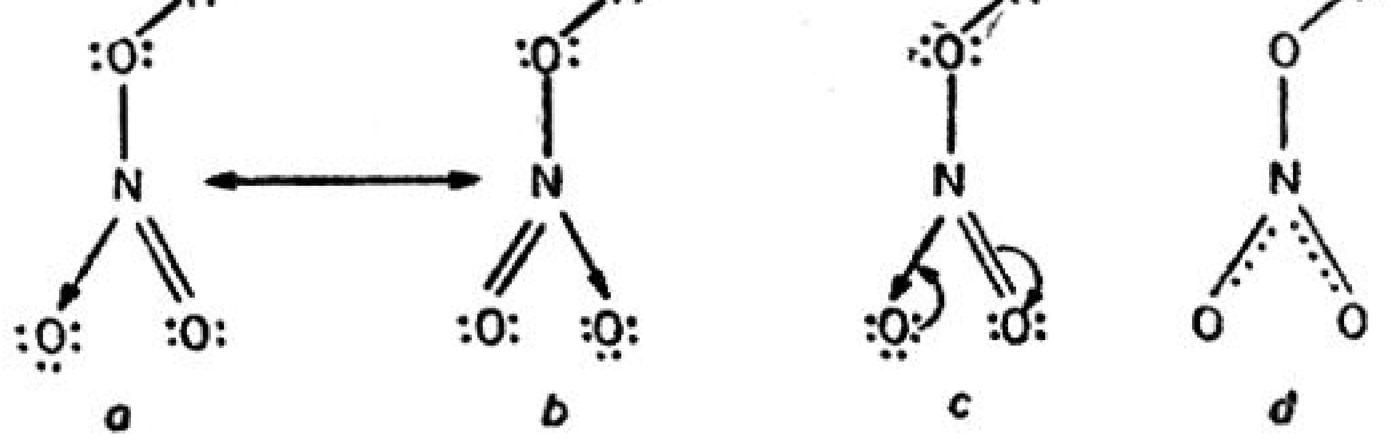


Fig. 3.21. Structura moleculei de HNO_3:
a, b, c — structuri limită; *d* — structură reală (unică).

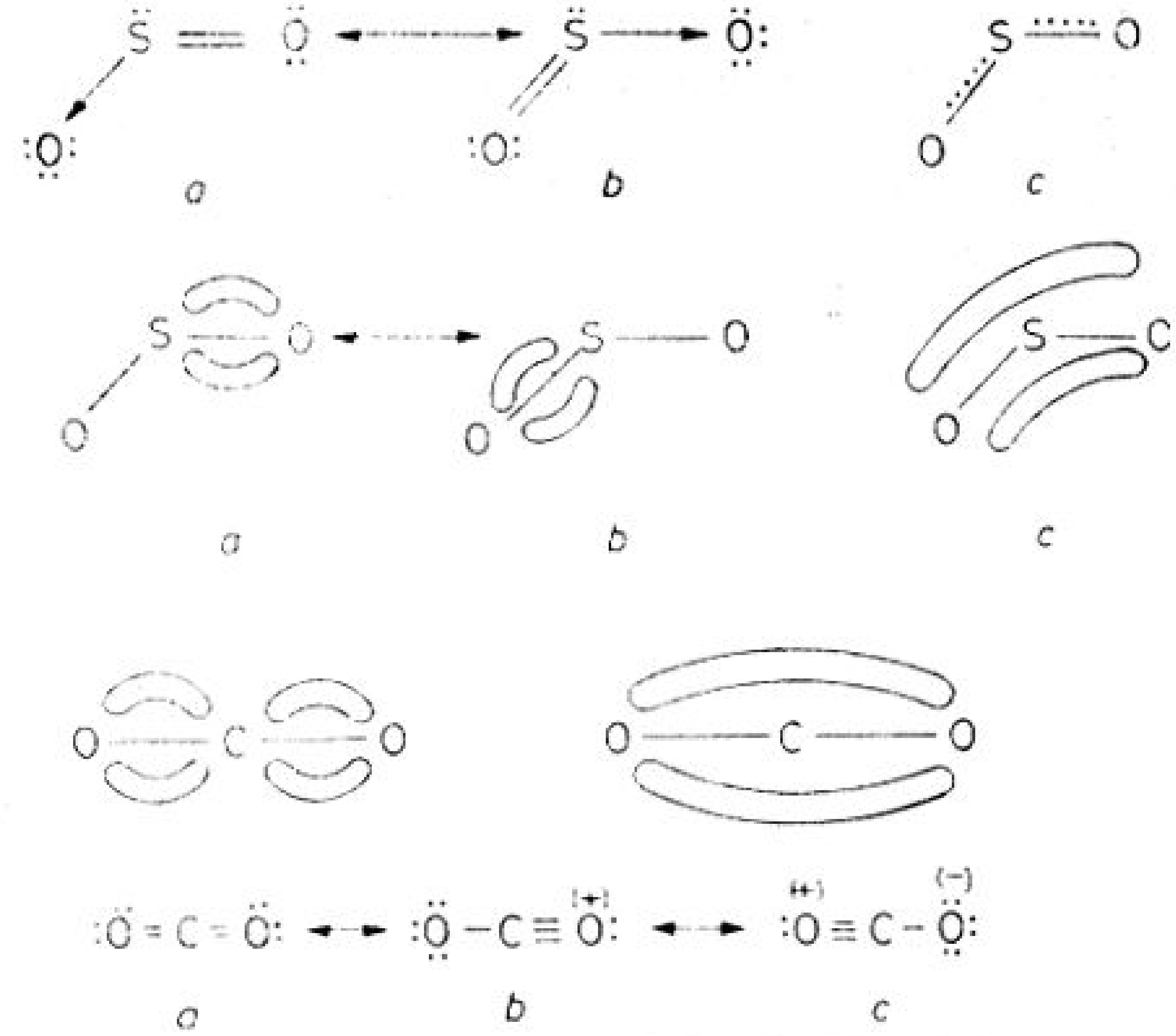


Fig. 3.22. Structura moleculelor de SO_2 și CO_2:
a, b — structuri limită (de rezonanță); *c* — structură reală (unică).

de existență a moleculelor de CO_2, SO_2. Ele se numesc *structuri limită (de rezonanță)* sau *forme canonice* și reprezintă stări electronice extreme care nu se întîlnesc la moleculele aflate în stare fundamentală, ci numai la molecule excitate sau în cursul unei reacții chimice. În general, orice moleculă poate fi reprezentată prin mai multe formule de structură, datorită posibilităților diferite de repartiție a electronilor π între atomii moleculei. Nici una dintre aceste structuri posibile nu reprezintă corect molecula reală; suprapunerea structurilor limită, fiecare cu ponderea ei specifică duce la o reprezentare a moleculei reale, mai apropiată sau intermediară structurilor limită. Structurile limită alese la descrierea moleculei se deosebesc numai prin pozițiile unor legături π și a unor perechi de electroni neparticipanți (nucleele atomilor rămînînd în poziții neschimbate unele față de altele).

Rezonanța duce la mărirea stabilității moleculei, deoarece conținutul în energie al moleculei devine mai mic. Așa de exemplu, în cazul dioxidului de carbon, reprezentat prin structura *c, d* (fig. 3.22), căldura de formare din atomi a moleculei, determinată experimental, este de 382 kcal/mol, față de 346 kcal/mol, calculată. Diferența de 36 kcal/mol reprezintă tocmai excesul de energie pe care îl posedă molecula de dioxid de carbon în raport cu formularea simetrică (v. fig. 3.22 *a, b, c*) și se numește *energie de rezonanță* sau *energie de delocalizare a electronilor*. Ea reprezintă diferența dintre energia uneia din structurile limită și energia moleculei reale, cu alte cuvinte este energia ce s-ar degaja atunci cînd o moleculă fictivă, avînd una din structurile limită admise ar trece în moleculă reală.

Există o mulțime de substanțe care conțin *duble legături conjugate*, adică legături duble care alternează cu legături simple. Sistemele compuse din două sau mai multe duble legături între atomi de carbon sau alți atomi vecini, de forma:

$$C{=}C{-}C{=}C \qquad C{=}C{-}C{=}O \qquad C{=}C{-}N{=}O$$

se numesc *sisteme conjugate*.

Moleculele în care un atom dublu legat este învecinat cu un atom simplu legat, care conţine o pereche de electroni neparticipanţi, ca în O=C–O: C=C–F: O=N–O: se comportă asemănător cu sistemele conjugate. În primul caz este vorba de o *conjugare* $\pi \rightarrow \pi^*$, datorită delocalizării electronilor π ai celor două duble legături vecine; în cel de al doilea de o conjugare p-π datorită delocalizării electronilor π ai dublei legături şi electronii neparticipanţi ai heteroatomului vecin. Legăturile duble conjugate imprimă substanţelor proprietăţi specifice.

3.2.6. ENERGIE DE LEGĂTURĂ

Valoarea medie a energiei necesare pentru a rupe legătura între atomii respectivi într-o serie de compuşi asemănători se numeşte ***energie de legătură*** sau *căldură de formare a legăturii chimice*. Ea are un caracter aditiv şi reprezintă, pentru acelaşi tip de legătură, o constantă fizico-chimică indiferent de natura compusului în care se găseşte. Constituie un indiciu cantitativ important privind stabilitatea moleculei şi afinitatea elementelor unul faţă de celălalt. Se determină pe cale termochimică sau spectroscopică şi se poate calcula cu ajutorul ecuaţiei:

$$E_{A-B} = \frac{1}{2} E_{(A-A)} + \frac{1}{2} E_{(B-B)} + \Delta_{A-B}, \quad (3-6)$$

unde E_{A-A} şi E_{B-B} reprezintă energiile de legătură, în kcal ale atomilor care formează legătură A–B, iar Δ_{A-B} reprezintă energia suplimentară în kcal, datorită participării inegale la legătură a electronilor celor două elemente A–B. Energia de legătură creşte cu Δ_{A-B} a cărei valoare, după Pauling, este:

$$\Delta_{A-B} = 23(X_A - X_B)^2, \quad (3-7)$$

unde X_A şi X_B reprezintă electronegativitatea atomilor A şi B.

În tabelul 3.6 este dată energia de legătură în kcal/mol, la compuşi cu legături simple şi multiple. Se observă că atomii de carbon, legaţi printr-o legătură simplă, σ, dublă $\sigma\pi$ sau triplă $\sigma\pi\pi$, au energia de legătură de 83,147, respectiv 199 kcal/mol. Energia unei legături duble este deci inferioară energiei a două legături σ (147 – 83 = 64 kcal), iar a unei legături triple este inferioară a trei legături σ (3·83· = 249) şi chiar sumei $2\pi + \sigma = 211$ kcal.

3.2.7. LUNGIMEA LEGĂTURILOR. RAZE COVALENTE

Lungimea unei legături covalente heteronucleare A–B este aproape egală cu media aritmetică a distanţelor din moleculele homonucleare A–A şi B–B. Înseamnă că distanţele interatomice sînt aditive, atomii de o anumită specie participînd totdeauna cu aceeaşi contribuţie.

Considerînd atomii ca nişte sfere rigide puse în contact, razele acestor sfere ipotetice se numesc *raze covalente;* ele au valori relativ constante

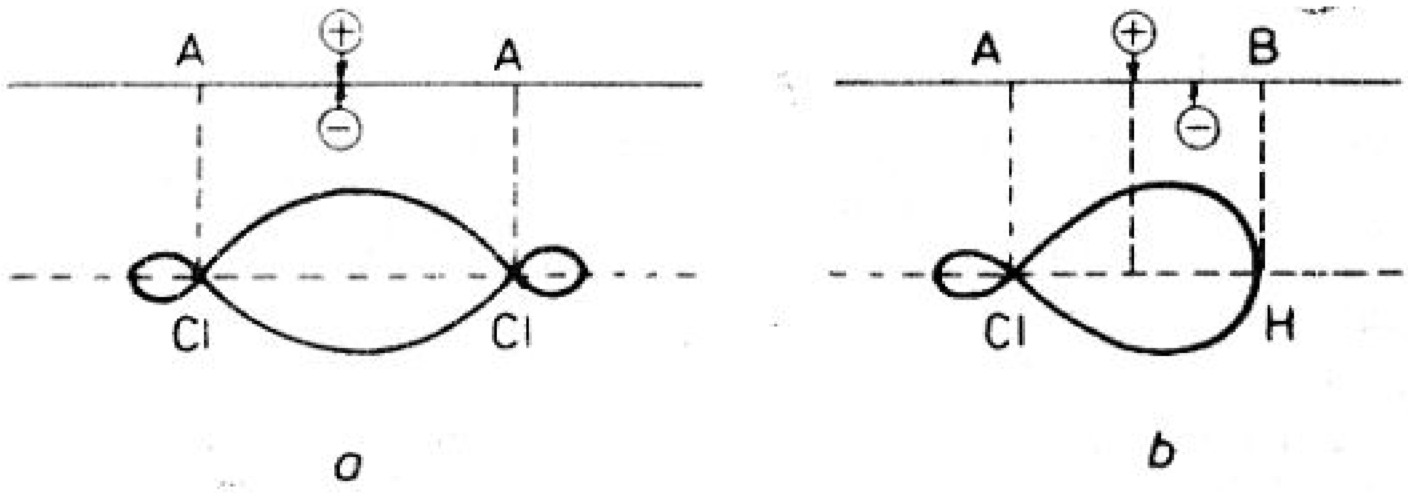


Fig. 3.23. Reprezentarea moleculei:
a — moleculă nepolară; *b* — moleculă polară.

(lungimea dipolului): $\mu = e \cdot r$. Se exprimă în *unități* debye. 1D = 10^{-18} u e s x cm; este o mărime vectorială și se reprezintă printr-o săgeată orientată de la polul pozitiv la cel negativ, al dipolului, de exemplu: $\overrightarrow{H-Cl}$ sau $\overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{Cl}$ sau $\overset{(+)}{H}-\overset{(-)}{Cl}$.

Moleculele diatomice covalente formate din atomi identici (H_2, Cl_2, N_2) și din atomi diferiți, dar așezați simetric (CO_2, CS_2, CCl_4) unul față de altul, sînt nepolare și au $\mu = 0$; moleculele diatomice formate din atomi diferiți, așezați nesimetric unul față de altul sînt polare și au $\mu = 0,1 - 1,90$ D, așa cum se poate vedea din tabelul 3.11.

Tabelul 3.11

Momentele de dipol (Dipolmomentele) și polarizabilitatea unor molecule

Moleculă	*Dipolmoment, D* μ	*Polarizabilitate*, cm^3	
		Electrică $\alpha\pi \cdot 10^{24}$	*Optică* $\alpha\pi \infty \cdot 10^{24}$
H_2	0	0,8	0,8
N_2	0	1,8	1,8
Cl_2	0	4,7	4,7
Br_2	0	7,0	7,0
I_2	0	—	12,7
HCl	1,08	3,1	2,6
HBr	0,79	3,6	3,5
HI	0,38	5,5	5,2
CO	0,11	2,0	1,9
NO	0,15	1,9	1,7
CO_2	0	2,9	2,6
CS_2	0	9,0	8,1
N_2O	0,17	3,1	2,9
NO_2	0,32	—	3,0
SO_2	1,67	4,2	3,9
H_2O	1,84	1,5	1,3
H_2S	0,78	3,6	3,4
BF_3	0	3,5	2,4
SO_3	0	4,8	4,3
NH_3	1,47	2,5	2,2
NF_3	0,24	3,7	2,8
CH_4	0	2,6	2,5
CF_4	0	4,0	2,9
P_4	0	11,2	10,2
PF_5	0	6,1	3,7
SF_6	0	6,2	4,5
N_2O_4	0	6,7	6,5
C_2H_6(etan)	0	4,5	4,4
C_2H_5OH(Etanol)	1,58	5,6	4,9
C_6H_6(Benzen)	0	10,7	9,9

$\alpha\pi = \frac{\alpha}{4\pi\varepsilon_0}$; $\alpha\pi$ (volumul moleculelor $\sim 10^{-22}$ cm^3)

Compușii ionici au $\mu \geqslant 5$ D.

Procentul de ionicitate al unei legături polare se poate calcula împărțind valoarea momentului electric μ găsit experimental cu valoarea calculată μ_0, considerînd molecula complet ionică, sau cu ajutorul relației empirice:

$$\textit{Procentul de ionicitate} = 0{,}16\,(X_A - X_B) + 0{,}035\,(X_A - X_B)^2, \qquad (3.20)$$

unde $X_A - X_B$ sînt electronegativitățile elementelor A și B.

În cazul hidracizilor halogenilor, caracterul ionic al legăturii H—X este de 43% la HF, 17% la HCl, 11% la HBr și 5% la HI.

Moleculele polare au *pt* și *pf* intermediare între compușii ionici și cei covalenți, apropiindu-se mai mult de compușii nepolari.

În cazul în care într-o moleculă se găsesc atît legături ionice cît și covalente (sărurile acizilor oxigenați) predomină caracterul ionic asupra proprietăților.

Momentul electric permanent al unei molecule dă indicații prețioase asupra structurii și a gradului de covalență sau electrovalență a legăturilor. Astfel, moleculele de tipul EX_2 pot fi liniare cînd $\mu = 0$ sau unghiulare cînd $\mu \neq 0$. Moleculele de tipul EX_2Y_2 pot avea structuri plane în cazul izomerilor *trans* $\mu = 0$ sau *cis* $\mu \neq 0$, sau o structură tetraedrică, $\mu \neq 0$.

Determinarea momentului electric al moleculelor unei substanțe se face experimental prin măsurarea constantei dielectrice a substanței în stare gazoasă sau în soluție diluată într-un solvent nepolar.

3.3. LEGĂTURI SLABE ÎNTRE MOLECULE

3.3.1. LEGĂTURI DE HIDROGEN

3.3.1.1. ASOCIAȚII MOLECULARE

Se știe că în seriile omoloage unele proprietăți fizice ca puncte de topire (fig. 3,24, *a*), puncte de fierbere (fig. 3.24, *b*), călduri de vaporizare (fig. 3.25) cresc cu creșterea masei moleculare. În seria hidrurilor covalente ale oxigenului, fluorului, azotului, constantele fizice amintite sînt excepțional de ridicate. Spunem că HF, H_2O, H_3N prezintă „anomalii" în comparație cu omologii lor superiori. Astfel de anomalii au fost observate și la unele substanțe organice conținînd grupe —OH, >C=O, —COOH, —NH_2 (alcooli, fenoli, cetone, acizi, amine). Anomaliile amintite sînt explicate prin asocierea moleculelor respectivelor substanțe, prin forțe slabe între molecule numite *legături de hidrogen* sau *punți de hidrogen*. Legătura de hidrogen se figurează punctat. Cele mai des întîlnite, în ordinea importanței, sînt legăturile:

O — H ...... O, N—H .... N, F — H ..... F

Lichidele asociate prin legături de hidrogen sînt solvenți buni pentru substanțele organice ce conțin grupe —OH, —COOH, C=O, —NH_2, care se dizolvă în schimb mai puțin în lichidele „normale", cum sînt hidrocarburile.

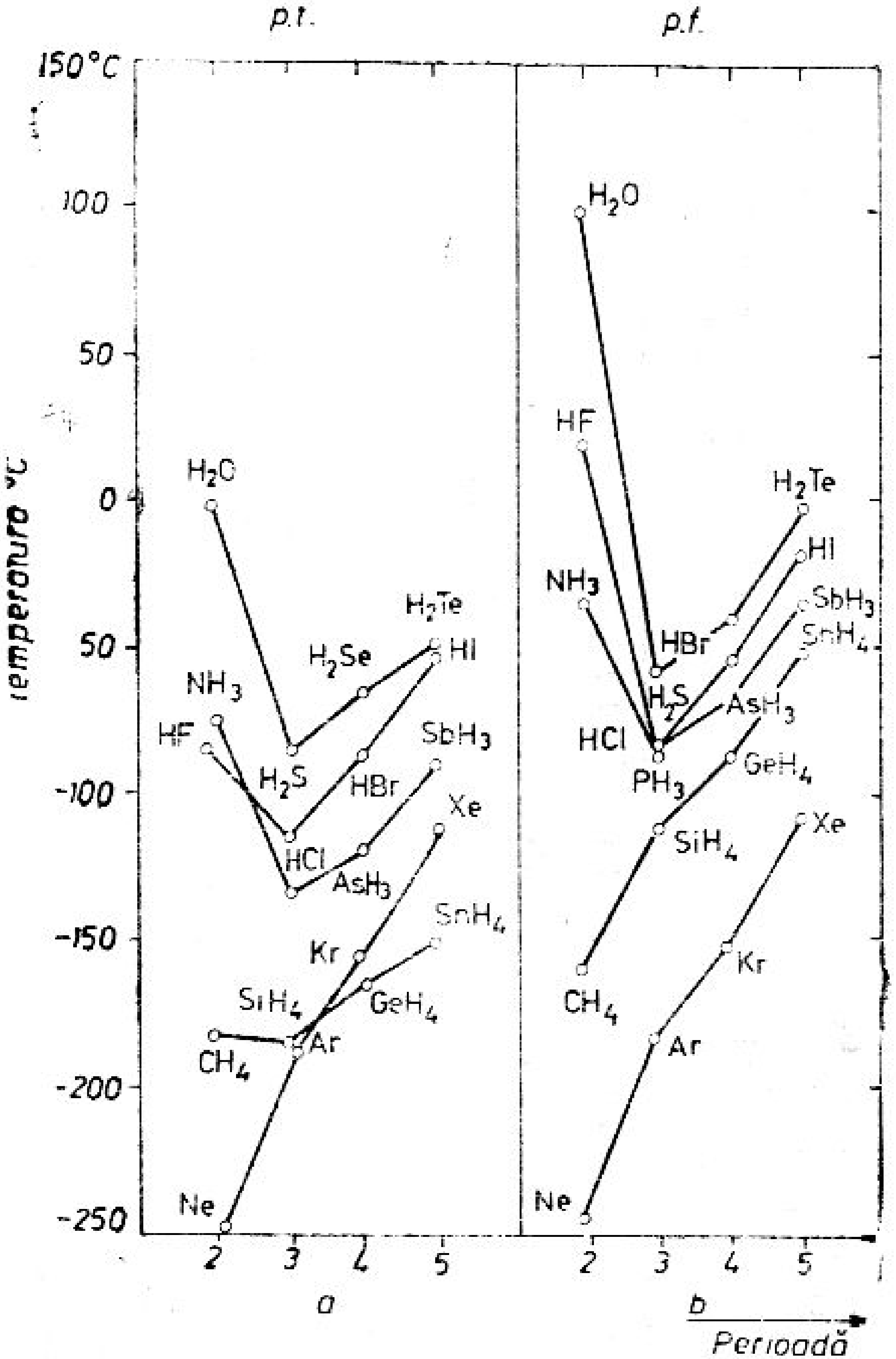


Fig. 3.24. Puncte de topire și puncte de fierbere ale unor hidruri covalente și gaze rare:
a — puncte de topire; b — puncte de fierbere.

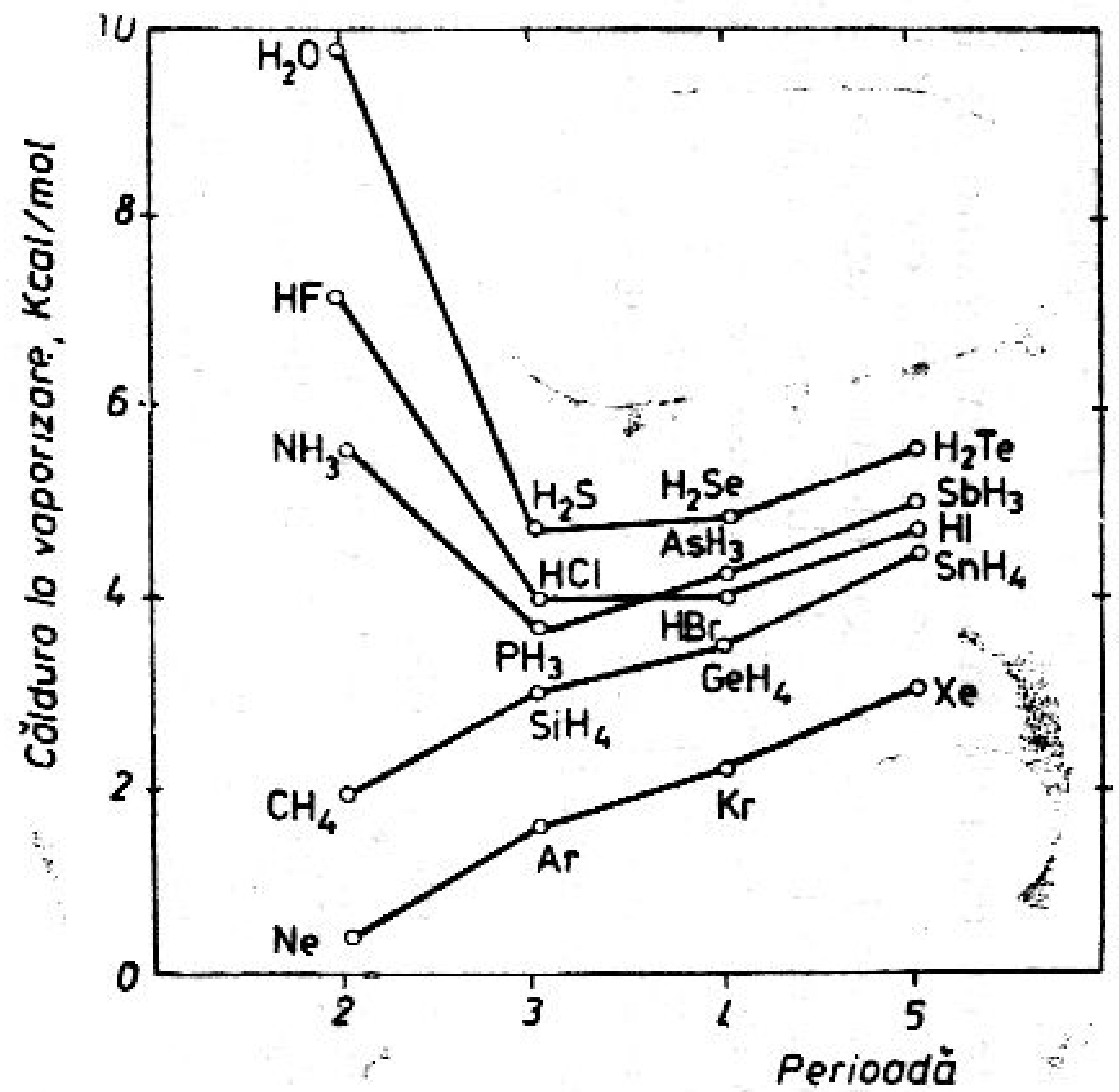


Fig. 3.25. Căldura de vaporizare a unor hidruri covalente și a gazelor rare.

În toate cazurile în care apar legături de hidrogen se constată că hidrogenul este angajat într-o legătură covalentă cu elementele foarte electronegative: F, O, N, (cu electronegativitate $\geqslant 3$, în *scara* P a u l i n g). Legătura covalentă X—H din aceste combinaţii este puternic polarizată, perechea de electroni fiind atrasă de elementul electronegativ X, astfel că hidrogenul polarizat pozitiv atrage electrostatic o pereche de electroni de la un alt atom al aceleiaşi substanţe sau al alteia, astfel încît se poate scrie formula generală a unei legături de hidrogen, astfel:

$$X-H\ldots\ldots Y,$$

legătura de hidrogen fiind în general coliniară cu covalenţa în care e angajat hidrogenul. În situaţii cînd consideraţii sterice nu permit acest lucru, legătura de hidrogen poate fi unghiulară (legături de hidrogen intramoleculare (fig. 3.27, *a*, *b*).

Parametrii celor mai frecvente legături de hidrogen sînt daţi în tabelul 3.12.

T a b e l u l 3.12

Parametrii legăturilor de hidrogen

Legături	*Compus*	*Energie de legături*, kJ · mol^{-1}	*Frecvenţă IR* cm^{-1}	*Lungime**, Å	*Lungime*, H—X, Å
F—H...F	KHF_2	~113	~2700	2,26	1,13
F—H...F	HF(g)	~28,6	700	2,55	
O—H...O	$(HCOOH)_2$	29,8	~460	2,67	
O—H...O	H_2O(s)	~21	~430	2,76	0,97
H—O...O	$B(OH)_3$	—	—	2,74	1,03
N—H...N	Melamină	225	~120	3,00	—
C—H...N	(HCN)	—	180	3,2	40

* Lungimea legăturii de hidrogen între atomi X şi Y

Lungimea legăturilor de hidrogen este mult superioară legăturilor covalente (1 Å) şi variază între 2,25—3,2 Å. Atomul de hidrogen, care face puntea între cei doi atomi electronegativi nu se găseşte la egală distanţă de ambii atomi, ci mai apropiat de unul din ei., ceea ce înseamnă că legăturile sînt inegale. Astfel, legătura covalentă propriu-zisă este mult mai puternică, iar puntea mult mai slabă. În apă, de exemplu, $d(O-O) = 2{,}76$ Å, $d_{(O-H)} = 0{,}99$ Å, iar legătura de hidrogen H ... O, de 1,77 Å. Ca direcţie, covalenţa şi puntea sînt aşezate liniar, una în prelungirea celeilalte.

Tăria legăturilor de hidrogen descreşte în ordinea: $F > O > N > Cl > S$. Energia unei legături de hidrogen este de ordinul a 5—10 kcal/mol, cu mult inferioară energiei unei legături covalente (80—100 kcal/mol) şi superioară *forţelor* v a n d e r W a a l s, în jur de 1 kcal/mol.

3.3.1.3. TIPURI DE LEGĂTURI DE HIDROGEN

Legăturile de hidrogen pot fi *intramoleculare* şi *intermoleculare*. Primele au loc între atomii aceleiaşi molecule, iar celelalte între atomi ai unor molecule distincte. Formarea legăturilor de hidrogen intramoleculare este

influenţată de factori sterici (geometrici) şi energetici. Astfel de legături sînt posibile numai dacă două grupări funcţionale ale aceleaşi molecule pot forma un *ciclu chelatic*, în care atomul de hidrogen este strîns între cei doi atomi puternic electronegativi. Astfel de legături se întîlnesc la aldehida şi acidul salicilic, *o*-nitrofenol (fig. 3.26, *a* şi *b*) şi alţi derivaţi *orto* disubstituiţi. Ciclurile de 5 şi 6 atomi au stabilitate însemnată.

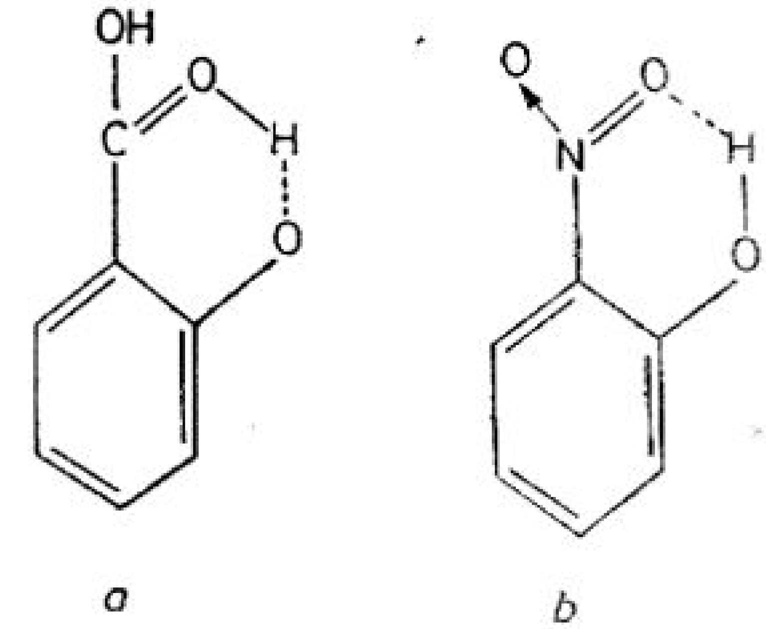


Fig. 3.26. Legături de hidrogen intramoleculare:
a — aldehidă salicilică; *b* — *o*-nitrofenolul.

La compuşii organici care conţin grupările funcţionale —OH şi —COOH capabile să formeze legături de hidrogen intramoleculare, reactivitatea grupării funcţionale —OH scade, iar aceea a —COOH creşte; astfel, acidul salicilic are constanta de disociere de 16 ori mai mare decît acidul benzoic, deoarece fixarea atomului de oxigen dublu legat din gruparea carboxilică printr-o legătură de hidrogen de către atomul de hidrogen al grupării fenolice din poziţia *orto*, măreşte mult tendinţa de disociere a hidrogenului din gruparea carboxilică. În acelaşi timp solubilitatea substanţei în apă scade şi creşte în solvenţi organici; la fel creşte volatilitatea, scade punctul de topire şi de fierbere şi ca urmare tendinţa de asocierea prin legături intramoleculare.

Legăturile intermoleculare măresc în special unele constante fizice ca: *pt*, *pf*, căldura de vaporizare, densitatea, constanta dielectrică, viscozitatea. Asocierea în compuşi în zigzag (HF, CH_3OH), (fig. 3.27, *a*, *b*) sau ciclici (CH_3OH) (fig. 3.27, *c*, *d*) sau tridimensionali (apă, alcool) duce la mărirea constantei dielectrice, viscozităţii şi tensiunii superficiale. Astfel de legături se întîlnesc şi la uree, tiouree, acizi nucleici, polipeptide etc.

Solubilitatea în apă a multor compuşi organici fără sarcină electrică poate fi explicată cu ajutorul legăturilor de hidrogen. Astfel, dimetileterul este complet miscibil cu apa, în timp ce dimetilsulfura corespunzătoare este insolubilă, deoarece atomul de sulf are o tendinţă mult inferioară atomului de oxigen de a forma legături de hidrogen.

În acelaşi mod se explică solubilitatea HCl în eter, a acetilenei în acetonă, a piridinei în apă, precum şi rolul de solvent al $CHCl_3$, pentru acizii graşi. Numărul atomilor dintr-o moleculă, capabili de a forma legături de hidrogen, influenţează în mare măsură solubilitatea acesteia. În general compuşii organici în molecula cărora se găsesc aproximativ trei atomi de carbon la un atom de oxigen, sînt uşor solubili în apă. Astfel, dioxanul $C_4H_8O_2$ se amestecă în orice proporţie cu apa, în timp ce dietileterul $(C_2H_5)_2O$ (eterul etilic) are o solubilitate limitată (7,5%), iar zaharoza $C_{12}H_{22}O_{11}$ este uşor solubilă în apă.

Dovezi privitoare la existenţa legăturilor de hidrogen sînt date de distanţele interatomice, măsurate prin metoda difracţiei razelor *X*, difracţia neutronilor în cristale, valoarea energiilor de legătură şi deplasarea spre frecvenţe mai mici a vibraţiei de valenţă a legăturii —OH din spectrul *IR* al compusului şi lărgirea benzii respective.

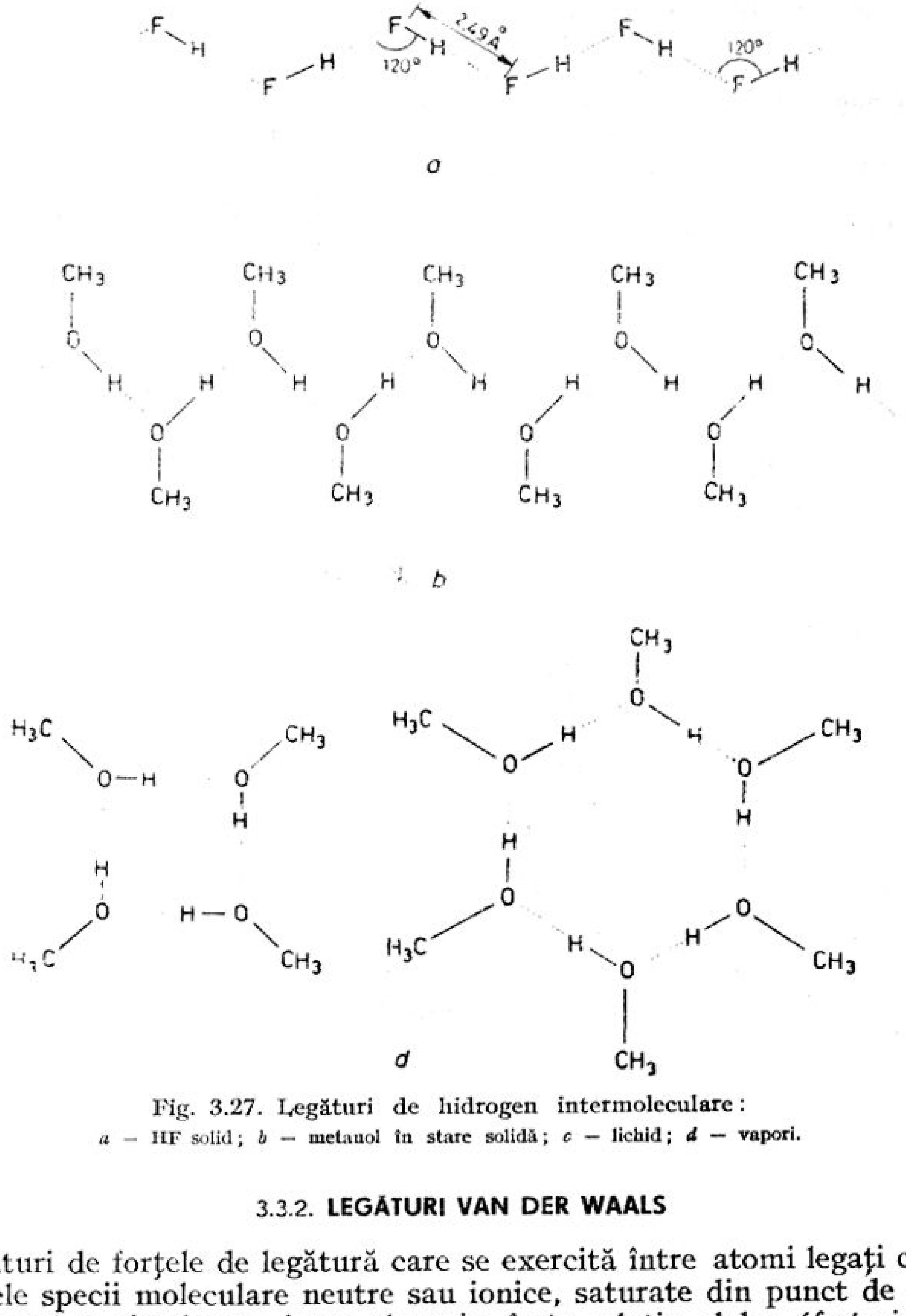


Fig. 3.27. Legături de hidrogen intermoleculare:
a — HF solid; *b* — metanol în stare solidă; *c* — lichid; *d* — vapori.

3.3.2. LEGĂTURI VAN DER WAALS

Alături de forțele de legătură care se exercită între atomi legați chimic, diversele specii moleculare neutre sau ionice, saturate din punct de vedere al valențelor, sînt legate între ele prin forțe relativ slabe *(forțe intermoleculare)*, incapabile de a forma combinații chimice propriu-zise, a căror influență însă asupra proprietăților substanțelor nu poate fi neglijată.

Între molecule se exercită forțe de atracție cînd distanța dintre ele nu este mică. Originea lor este diferită, fiind de *dispersie*, de *inducție* și de *orientare*. Ansamblul acestor trei tipuri de forțe acționînd în r^{-7}, este cunoscut sub denumirea de *forțe* van der Waals. Ele asigură coeziunea moleculară.

Forțele de orientare se datoresc efectului de atracție și orientare a două molecule, care posedă fiecare un moment electric permanent și se numesc *forțe de dipol* sau *forțe* Keesom.

Forțele de inducție sau *forțele* Debye sînt forțe de interacțiune dintre două molecule, dintre care numai una are moment electric permanent;

molecula cu moment electric permanent (molecula polară) induce un astfe de moment și în molecula nepolară. Sînt independente de temperatură.

Forțele de dispersie sau forțe L o n d o n sînt forțe de interacțiune între două molecule, ambele lipsite de un moment electric permanent; sînt cele mai răspîndite și mai importante și aproximativ aditive exterior, fiecare moleculă atrăgînd toate moleculele vecine. Sînt forțe de schimb cuantic și se datoresc oscilației electronilor din molecule, în jurul nucleelor constitutive, ca urmare a distribuției probabilistice a electronilor în jurul nucleului.

Energia forțelor v a n d e r W a a l s este de ordinul a 1 kcal/mol. Contribuția lor la coeziunea moleculelor este inegală. În tabelul 3.13 se indică energia de interacțiune, în unități 10^{60} CGS, a unor molecule în stare gazoasă.

Tabelul 3.1

Energia de interacțiune a unor molecule în stare gazoasă

Molecule	*Diplomoment* μ, D	Forțe de		
		Orientare $T = 293$K	Polarizare	Dispersie
CO	0,12	0,003	0,06	67,5
HI	0,38	0,35	1,68	382,0
HBr	0,78	6,20	4,05	176,0
HCl	1,08	18,60	5,40	105,0
NH_3	1,46	84,0	10,0	93,0
H_2O	1,87	190,0	10,0	47,0

Forțele v a n d e r W a a l s explică:

— structura hidraților substanțelor gazoase nepolare ca: $E \cdot 6H_2O$ ($E = Ar$, Kr, Xe, Cl_2, C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2), $CH_4 \cdot 7H_2O$, $Br \cdot 8H_2O$ sau polare CO_2, SO_2, N_2O, NH_3, PH_3, SH_2 cu $6H_2O$, $CH_3Br \cdot 8H_2O$, $CHCl_3 \cdot 15(17)H_2O$ etc.

— formarea *compușilor de incluzie (clatrați)*, ca cei ai gazelor rare cu mono- sau difenoli, aducții ureei sau tioureei cu hidrocarburi, complexul iodului colorat în albastru cu amidonul (14.1, 1) etc.;

— asocierea în fază gazoasă a unor molecule ca: Hg — gaze rare, Hg—Hg, O_2—O_2, NO—NO;

— adsorbția diferitelor gaze pe metale, cărbune, alumină, dioxid de siliciu, oxizi de fier etc., existența unor cristale moleculare etc.

4

PROPRIETĂŢI MAGNETICE ŞI ELECTRICE ALE SUBSTANŢELOR

4.1. PROPRIETĂŢI MAGNETICE ALE SUBSTANŢELOR

4.1.1. MAGNETISMUL ELECTRONIC

Introduse într-un cîmp magnetic substanţele dobîndesc proprietăţi magnetice, determinate de sarcina şi mişcările electronilor în atomi, ioni sau cristale.

După comportarea lor într-un cîmp magnetic, substanţele se împart în: *diamagnetice, paramagnetice* şi *feromagnetice*.

Substanţele diamagnetice introduse într-un cîmp magnetic neomogen se magnetizează în sens invers cu cîmpul şi împrăştie liniile de forţă ale cîmpului (fig. 4.1, *a*); ele sînt respinse de cîmpul magnetic, susceptibilitatea lor magnetică χ are valori negative foarte mici, de ordinul $-1 \cdot 10^{-6}$ şi este independentă de temperatură (excepţie bismut, grafit).

Diamagnetismul este o proprietate generală a substanţelor cu configuraţiile electronice complete s^2, p^6, d^{10}. Ele conţin deci un număr par de electroni (cuplaţi) cu spinii antiparaleli, de exemplu: gazele rare, ionii monoatomici cu configuraţie de octet, ionii metalelor tranziţionale cu *OA* *d* sau *f* complet ocupaţi, d^{10}, f^{14}, molecule şi ioni complecşi cu număr par de electroni, cuplaţi în orbitali de legătură sau de nelegătură.

Substanţele paramagnetice au un moment magnetic permanent, se magnetizează în acelaşi sens cu cîmpul magnetic şi concentrează în ele liniile de forţă (fig. 4.1, *b*); ele sînt atrase de cîmpul magnetic şi au o susceptibilitate magnetică pozitivă, de ordinul 10^{-6}, care variază în general invers proporţional cu temperatura absolută (excepţie metalele alcaline, alcalino-pămîntoase). Paramagnetismul se întîlneşte la:

— atomi (metale alcaline, Cr, Mn, Pt, Pb etc.) sau ioni monoatomici cu orbitali acupaţi de un singur electron (ionii metalelor tranziţionale);

— molecule sau ioni poliatomici care conţin un număr impar de electroni (NO, NO_2, ClO_2, S vapori, radicalii liberi organici, hemoglobina) etc.

Momentul magnetic al unei molecule cu *n* electroni impari se exprimă în magnetoni Bohr (M.B.) şi se calculează cu ajutorul relaţiei:

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}, \text{ M.B.} \qquad (4-1)$$

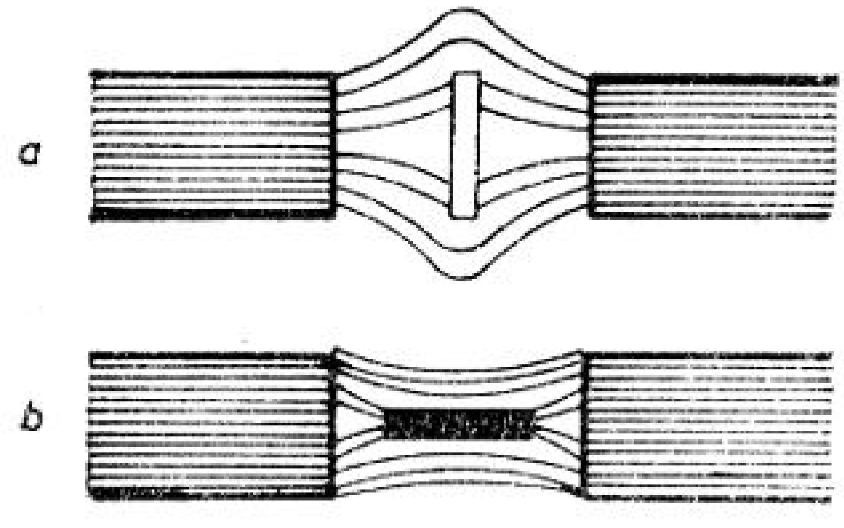


Fig. 4.1. Comportarea substanţelor în cîmp magnetic:
a — diamagnetism; *b* — paramagnetism.

Tabelul 4.1

Momente magnetice experimentale și calculate ale unor ioni ai metalelor tranziționale

Ioni	Numărul electronilor		Moment magnetic, M B	
	3d	impari	calculat	observat
K^+, Ca^{2+}, Sc^{3+}, Ti^{4+}	0	0	0,00	0,00
V^{4+}	1	1	1,73	1,7–1,8
V^{3+}	2	2	2,83	2,6–2,8
V^{2+}, Cr^{3+}	3	3	3,88	3,8–2,9
Cr^{2+}, Mn^{3+}	4	4	4,90	4,8–4,9
Mn^{2+}, Fe^{3+}	5	5	5,92	5,9
Fe^{2+}	6	4	4,90	5,1–5,5
Co^{2+}	7	3	3,88	4,1–5,2
Ni^{2+}	8	2	2,83	3,2
Cu^{2+}	9	1	1,73	1,7–2,2
Cu^{3+}, Zn^{2+}	10	0	0,00	0,00

În tabelul 4.1 sînt trecute, după Pauling, momentele magnetice ale unor ioni, în magnetoni Bohr.

Substanțele cu susceptibilitate magnetică foarte mare se numesc feromagnetice (Fe, Co, Ni, Gd, Sn, Ce, Fe_3O_4), nitruri și fosfuri ale manganului, unele aliaje (Fe, Al, Ni), aliajele de Co, Cu, Sn sau Ce, aliajul Hensler ($MnAlCu_{12}$) etc. Încălzite peste o anumită temperatură, numită *punct* Curie, se transformă în substanțe paramagnetice.

Substanțele diamagnetice la temperaturi joase care devin paramagnetice, la o anumită temperatură, numită tot *punct* Curie, se numesc *antiferomagnetice*. Așa se comportă MnO, cu *punctul* Curie 122 K și α-Fe_2O_3, cu punctul Curie 950 K, MnF_2, FeS, feritele ($M^{II}Fe_2O_4$), unde M(II) = Ni, Mn, Co, Cu, folosite pentru confecționarea benzilor de magnetofon.

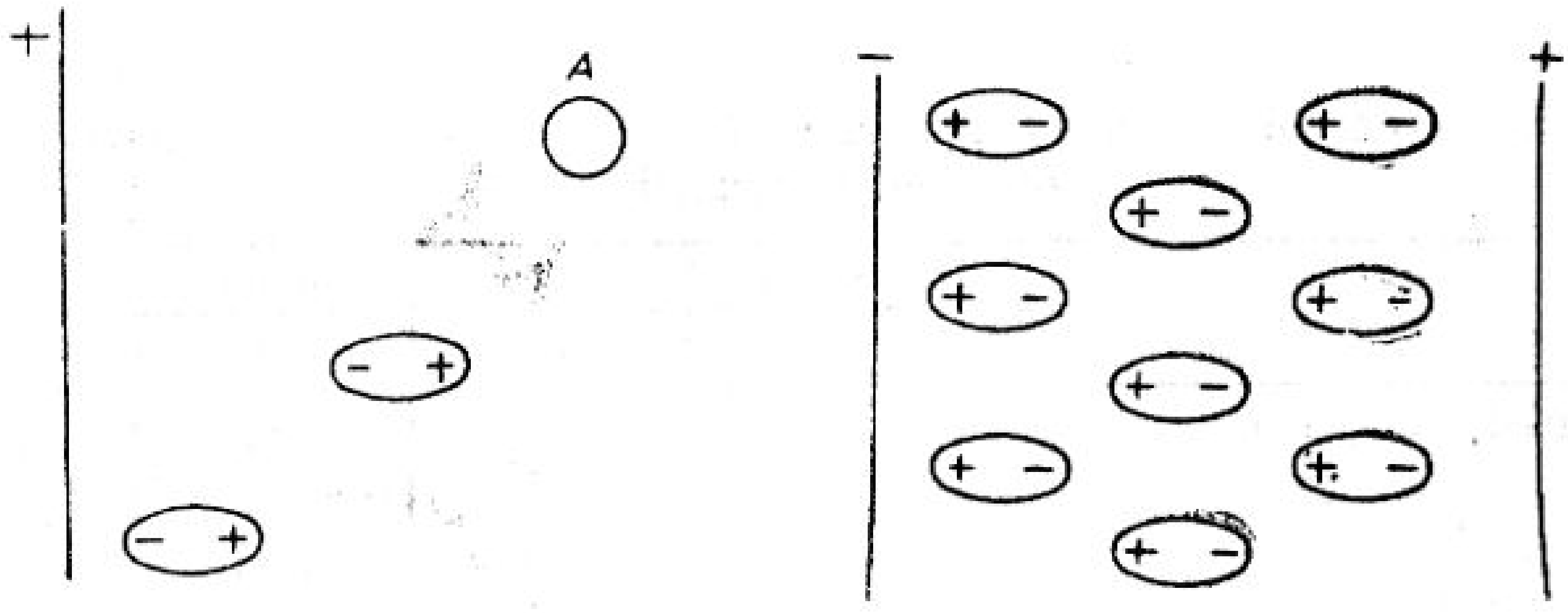
4.2. PROPRIETĂȚI ELECTRICE ALE SUBSTANȚELOR

4.2.1. POLARIZAȚIA MOLARĂ

O substanță oarecare introdusă într-un cîmp electric exterior suferă din partea acestuia o deplasare a sarcinilor electrice pozitive și negative ale moleculei în sensuri opuse. Fiecare moleculă devine un *dipol temporar* sau *indus* și caută să se orienteze cu polul pozitiv spre placa negativă sau cu polul negativ spre placa pozitivă a condensatorului. Prin aceasta se consumă energie, iar intensitatea cîmpului electric scade. Întregul efect, adică formarea dipolilor temporari și orientarea lor se numește *polarizație*. Momentul electric indus μ_i al dipolului temporar este proporțional cu intensitatea cîmpului electric E: $\mu_i = \alpha E$, (4.2)

în care α se numește *polarizabilitatea* substanței respective și exprimă tendința mai mică sau mai mare a substanței de a se deforma, de a suferi *polarizație indusă;* el este constant într-un mediu izotrop.

Polarizabilitatea unui atom crește cu micșorarea electronegativității sale și cu creșterea razei. Cu cît electronii se desprind mai greu, din atomi,



a b

Fig. 4.2. Polarizarea moleculelor:
a — molecule nepolare; *b* — molecule polare.

cu atît tendința de deformare, deci de polarizare a atomului este mai mică.

Polarizabilitatea depinde de direcție (anizotropia polarizabilității) exceptînd moleculele cu simetria cea mai înaltă.

Într-un cîmp electric moleculele nepolare suferă mai întîi o deformare cu apariția unui dipol indus și apoi orientarea electrostatică a acestui dipol (fig. 4.2, *a*).

Valoarea dipolului indus depinde de intensitatea cîmpului inductor (crește cu intensitatea cîmpului) și de tendința de deformabilitate a moleculelor, care crește cu masa moleculară.

Moleculele polare, sub influența unui cîmp electric se orientează cu polii de sens contrar în direcția acestuia și suferă în același timp și o deformare, care poate duce la mărirea sau micșorarea dipolului (în cazul cînd dipolul indus nu coincide cu direcția dipolului permanent) (fig. 4.2, *b*).

Ionii se comportă într-un cîmp electric sau magnetic la fel ca moleculele, suferind o orientare și o deformare a straturilor lor electronice exterioare. Polarizarea ionilor depinde de configurația lor electronică, de rază și de sarcina electrică și de tipul rețelei cristaline (fig. 4.3). Acțiunea de-

Configurația electronică a ionilor	$(n-1)d^{1-9} > (n-1)d^{1-10}\ ns^2np^6 < ns^2np^6$ Acțiunea polarizantă scade ——→
Ioni izoelectronici	$S^{2-} > Cl^- > Ar > K^+ > Ca^{2+} > Sc^{3+} > Ga^{4+}$ Polarizabilitatea scade ——→ (Deformabilitatea)
Ioni analogi	$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$ $O^{2-} < S^{2-} < Se^{2-} < Te^{2-}$ Polarizabilitatea crește cu Z ——→ (Deformabilitatea)
Oxoanioni simetrici și anioni neoxigenați	$F^- < ClO_4^- < ClO_3^- < NO_3^- < SO_4^{2-} < CO_3^{2-} < Cl^- < Br^-$ Polarizabilitatea crește ——→ (Deformabilitatea) $I^- < CN^-$
Polarizarea ionilor în rețele cristaline	Rețele tip CsCl (8 : 8), tip NaCl (6 : 6), tip ZnS (4 : 4) Polarizarea compușilor crește ——→

Fig. 4.3. Polarizarea ionilor.

formantă a cationului este mult mai mare asupra anionului decît invers, exceptînd F^-, ion puţin voluminos în combinaţii cu cationi cu volum mare. Polarizabilitatea anionilor creşte cu raza ionică şi cu sarcina negativă (tab. 4.2 şi fig. 4.3).

Tabelul 4.2

Polarizabilitatea unor ioni, Å 3

Ia		IIa	IIIb	IVb	IIIa	IVa	VIa		VIIa	VIIIa
Li	Li^+	Be^{2+}			B^{3+}	C^{4+}	0	O^{2-}	F^-	Ne
12	0,03	0,008			0,003	0,002	0,15	3,9	1,0	0,39
Na	Na^+	Mg^{2+}			Al^{3+}	Si^{4+}		Si^{2-}	Cl^-	Ar
27	0,18	0,009			0,05	0,016		10,2	3,16	1,66
K	K^+	Ca^{2+}	Sc^{3+}	Ti^{4+}				Se^{2-}	Br^-	Kr
34	0,83	0,47	0,29	0,19				10,5	4,77	2,46
Rb	Rb^+	Sr^{2+}	Y^{3+}	Zr^{4+}				Te^{2-}	I^-	Xe
50	1,40	0,86	0,55	0,37				14,0	11,10	3,99
Cs	Cs^+	Ba^{2+}	La^{3+}							
61	2,42	1,55	1,04							

Polarizabilitatea scade
Acţiunea polarizantă creşte
Raza scade →

Polarizabilitatea scade
Acţiunea polarizantă creşte
Raza scade ↑

Ionul de H^+ are o situaţie privilegiată. Avînd un volum neglijabil faţă de alţi ioni gazoşi, poate fi socotit ion punctiform, acţionează puternic asupra anionului şi pătrunde chiar în învelişul electronic al acestuia, atrăgîndu-l spre el. Din această cauză legătura dintre hidrogen şi anionul respectiv devine mult mai scurtă decît raza acestuia de exemplu $d(H-Cl) = 1{,}28$ Å, iar raza $Cl^- = 1{,}81$ Å. În plus, efectul de polarizare asupra anionului micşorează valoarea dipolului aparent, legătura devenind predominant covalentă. Pătrunderea protonului în învelişul electronic al anionului măreşte numărul total al sarcinilor pozitive al acestuia şi-i consolidează învelişul electronic, micşorîndu-i polarizabilitatea. De aceea deformabilitatea în seria : $O^{2-} > OH^- > H_2O > H_3O^+$ scade de la stînga la dreapta iar deformabilitatea HCl este mai mică decît a Cl^-.

Polarizaţia explică o serie de proprietăţi fizice şi chimice ale moleculelor şi ionilor ca, de exemplu, modificarea tipului structural al reţelei cristaline. În funcţie de efectele de deformare reciprocă şi multilaterală între ionii reţelei se trece, de la reţele cu simetrie superioară la reţele cu simetrie inferioară, în ordinea :

$$\text{Tip CsCl} \rightarrow \text{Tip NaCl} \rightarrow \text{Tip ZnS} \rightarrow \text{Reţele moleculare}$$

De asemenea, polarizaţia influenţează *pt*, disocierea termică şi electrolitică, culoarea, solubilitatea şi tendinţa de hidroliză a sărurilor. Astfel, *pt* ale compuşilor chimici, în funcţie de configuraţia electronică a cationului, la raze apropiate, scad în ordinea :

$$ns^2np^6 > (n-1)d^{10}ns^2 > (n-1)d^{1-9}.$$

Pentru acelaşi tip de reţea, *pt* sînt cu atît mai mari cu cît sarcinile ionilor sînt mai mari şi razele lor mai mici.

Culoarea compuşilor ionici (tab. 4.3) se intensifică cu acţiunea polarizantă a cationilor şi deformabilitatea anionilor, astfel, cationii cu configuraţie de octet, cu anioni incolori nu sînt coloraţi decît în cazuri excepţionale. Cationii cu configuraţie de 18,18 + 2 sau incompletă, cu acţiune polarizantă superioară şi cu deformabilitate mai uşoară, sînt de obicei coloraţi.

Tabelul 4.3

Culoarea halogenurilor Cu(I) şi Cu(II)

d^{10}	CuF Roşie	CuCl Incoloră	CuBr Incoloră	CuI Incoloră
d^{9}	CuF_2 Incoloră	$CuCl_2$ Galben-brun	$CuBr_2$ Brun-verzui	CuI_2 Nu s-a izolat

Solubilitatea sărurilor şi disocierea lor electrolitică scade cu acţiunea polarizantă a cationilor şi cu polarizabilitatea anionilor.

5

STRUCTURA CRISTALELOR

5.1. REŢELE SPAŢIALE

Substanţele solide pot fi separate din soluţii sau topituri sub formă *cristalină* sau sub formă *amorfă*. Substanţele cristalizate au *pt* caracteristice, forme geometrice determinate şi sînt anizotrope, adică proprietăţile lor fizice sînt vectoriale, depind deci de direcţie, exceptînd cele cristalizate în sistemul cubic.

Starea cristalină se caracterizează prin aceea că particulele componente ale cristalului — ioni, atomi, molecule — sînt orînduite într-un mod regulat şi uniform, formînd un sistem discontinuu de puncte materiale aşezate ordonat. Edificiul intern al unui astfel de corp are o *structură reticulară*, punctele materiale aşezîndu-se în *şiruri reticulare*, care aşezate paralel, formează *planuri reticulare*; planurile reticulare, la rîndul lor, sînt de asemenea aşezate în spaţiu paralel unele faţă de altele şi formează o *reţea spaţială* sau *reţea tridimensională*, ale cărei noduri sînt ocupate de elementele constitutive ale substanţei — ioni, atomi sau molecule (fig. 5.1).

Fiecare substanţă cristalină are un aranjament propriu al moleculelor, atomilor sau ionilor, deci *o reţea spaţială proprie*, caracterizată prin poziţia particulelor unele faţă de altele, prin distanţele dintre ele şi prin natura forţelor de legătură care se exercită.

Pentru a descrie o reţea spaţială, este suficient să se cunoaşte construcţia celei mai mici porţiuni a reţelei, care posedă încă toate particularităţile structurii ei — elementul ei — prin a cărei repetare în spaţiu pe cele 3 dimensiuni se formează cristalul. Această porţiune elementară din

rețeaua spațială se numește *celulă elementară* sau *paralelipipedul elementar* al rețelei.

Construcția rețelelor spațiale, deci structura internă a cristalelor, se studiază cu ajutorul razelor X (*metoda roentgenografică)*, prin metoda difracției neutronilor *(neutronografică)*, prin metoda difracției electronilor *(electronografică)*.

Cristalele se pot clasifica după *simetria geometrică a așezării spațiale a particulelor* sau după *natura legăturilor chimice* dintre particulele componente, în 4 tipuri fundamentale: *ionice, covalente (atomice), moleculare și metalice.*

Granițele dintre aceste tipuri nu sînt strict delimitate, există și legături intermediare.

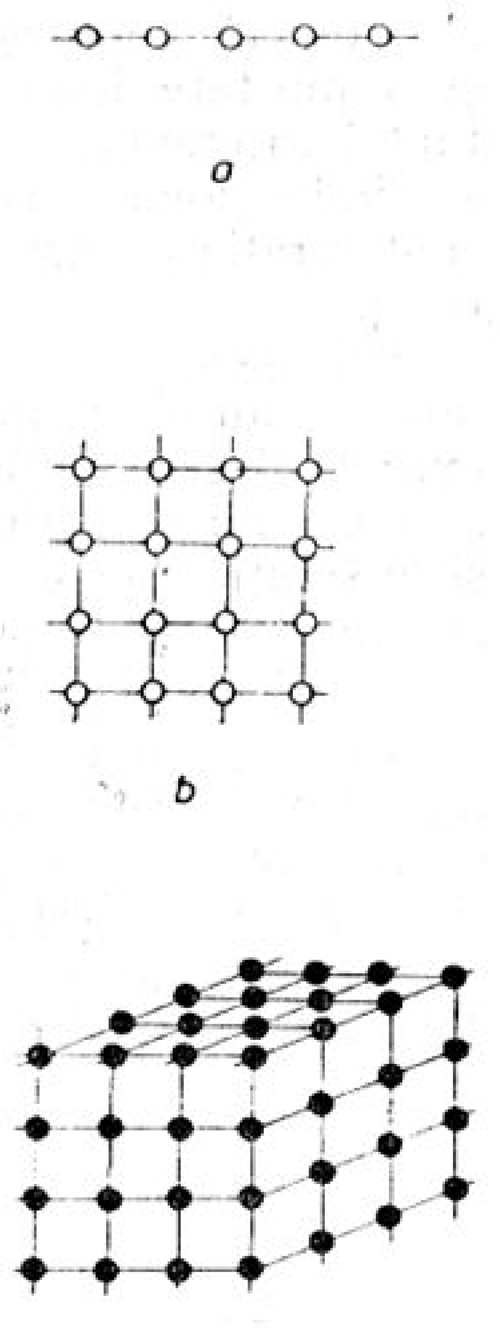


Fig. 5.1. Rețele spațiale: *a* — șir reticular; *b* — plan reticular; *c* — rețea cristalină tridimensională.

5.2. REȚELE IONICE

Sînt caracterizate prin *prezența ionilor pozitivi și negativi mono- sau poliatomici* (NO_3^-, SO_4^{2-} etc.) *în nodurile rețelei cristaline,* ioni legați prin forțe de atracție electrostatică. Deoarece aceste forțe coulombiene nu sînt orientate în spațiu, ele acționează în mod uniform în toate direcțiile, și nici nu se saturează reciproc, ionii se așază unii față de alții la distanța cea mai mică posibilă, care corespunde energiei potențiale minime. Fiecare ion tinde să se înconjoare, la o distanță egală de el, cu un număr cît mai mare de ioni de semn opus, astfel încît să realizeze o rețea cît mai compact posibilă. La compușii ionici de tipul A_xB_y, în care x și $y = 1 - 12$, structurile posibile sînt determinate de raporturile dintre raza cationului r_C și raza anionului r_A (tabelul 5.1). Numărul de ioni de același fel care înconjoară, la distanță egală, un ion central de semn contrar, se numește *număr de coordinație (NC)*.

În interiorul unei rețele ionice individualitatea moleculelor de un anumit tip dispare, întregul cristal fiind considerat o moleculă gigantică. Deoarece forțele de atracție electrostatice din rețelele cristalelor ionice sînt mari,

Tabelul 5.1

Tipuri de rețele cristaline și r_C/r_A

r_c/r_a	<0,115	⩾0,115	⩾0,225	⩾0,414	⩾0,732	1
NC	2	3	4	6	8	12
Structură	Lineară	Triunghiulară	Tetraedrică	Octaedrică	Cubică	Compactă (*h·c, c·c*)
Tip rețea	2—2	3—3	4—4 (blendă)	6—6 (NaCl)	8—8 (Cs-Cl)	12—12

ele conferă compuşilor respectivi o volatilitate redusă, *pt* şi *pf* ridicate şi o duritate însemnată. Duritatea cristalelor creşte cu micşorarea distanţei interionice (la structuri şi sarcini ionice analoage) şi cu creşterea sarcinilor ionice (la structuri cu raze ionice similare) ; ea depinde şi de configuraţia electronică a cationilor fiind superioară la cei de tipul gazului rar (s^2p^6).

Cristalele ionice sînt în general nedeformate, rigide, lipsite de maleabilitate sau plasticitate, nu conduc sau conduc foarte slab curentul electric, exceptînd structurile reticulare defecte, cu „locuri goale" în reţea. Substanţele formate din cristale ionice conduc curentul electric în topitură şi în soluţie apoasă, ele sînt, în general, solubile în solvenţi polari cu constantă dielectrică mare, iar unele din ele prezintă fenomenul de piezoelectricitate.

Distanţa dintre doi ioni vecini şi de sarcini opuse din reţea, ioni asimilaţi cu nişte sfere care se ating, constituie parametrul *d* al reţelei şi este egal cu suma *razelor ionice* respective. Ele se determină rőentgenografic şi dau o idee despre dimensiunile ionilor respectivi (tabelul 5.2).

Structuri ionice frecvent întîlnite la compuşii de tipul CA, CA_2, C_2A_3, ACO_3 şi ACO_4 sînt indicatele în tabelul 5.3 şi figurile, 5.2, 5.3.

Tabelul 5.2

Raze ionice

I	II	III	IV		V		VI		VII		VIII
Li^+	Be^{2+}	B^{3+}	C^{4+}	C^{4-}	N^{5+}	N^{3-}	O^{6+}	O^{2-}	F^{7+}	F^-	Ne
0,6	0,31	0,20	0,15	2,60	0,11	1,71	0,09	1,40	0,07	1,36	1,12
Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}	Si^{4-}	P^{3+}	P^{3-}	S^{6+}	S^{2-}	Cl^{7+}	Cl^-	Ar
0,95	0,65	0,5	0,41	2,71	0,34	2,12	0,29	1,84	0,26	1,81	1,54
K^+	Ca^{2+}	Sc^{3+}	Ti^{4+}		P^{5+}		Cr^{6+}		Mn^{7+}		
1,33	0,99	0,81	0,68		0,59		0,52		0,46		
Cu^+	Zn^{2+}	Ga^{3+}	Ge^{4+}	Ge^{4-}	As^{5+}	As^{3-}	Se^{6+}	Se^{2-}	Br^{7+}	Br^-	Kr
0,96	0,74	0,62	0,53	2,72	0,47	2,22	0,42	1,98	0,39	1,95	1,69

5.2.1. ENERGIA REŢELEI CRISTALINE

Într-o reţea cristalină particulele constitutive din cauza forţelor de interacţiune existente între ele se dispun în spaţiu în aşa mod încît *energia potenţială a reţelei* să fie minimă. Energia necesară formării unui mol gram de substanţă cristalină din particule în stare de gaz, aduse de la infinit la poziţiile de echilibru se numeşte *energie reticulară*. Ea este egală cu lucrul electrostatic cheltuit pentru a desface un mol de cristal în ioni infinit depărtaţi ; este egală şi de semn contrar cu energia de disociaţie a cristalului. O reţea este cu atît mai stabilă cu cît energia ei de reţea are o valoare mai mare. Ea creşte cu sarcina ionilor componenţi şi scade cu creşterea distanţei dintre planele reticulare, din care cauză cele mai înalte *pt* se întîlnesc la cristalele formate din ioni cu raze mici şi sarcini

Tabelul 5.3

Structuri ionice la compuși de tipul CA, CA_2, C_2A_3, ACO_3 și ACO_4

Tipuri de compuși	*Structură de tip*	*NC* C : A	*Exemple*
CA	CsCl	8 : 8	CsCl, CsBr, CsI, TlCl, TlBr, TlI, NH_4Cl, NH_4Br, Boruri metalice
	NaCl	6 : 6	M(S, Se, Te) (M = Mg, Ca, Sr, Ba); MnS, MnSe, PbS, PbSe; MeO (Me = Mn, Fe, Co, Ni, Cd, V, Ti, Nb), MN(M = Sc, La, Ce, Pr, Ti, Zr, V); MP(M = La, Pr, Ge); MeC(M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, U)
	NaCl deformată	6 : 6	GeS, GeSe, SnS; SnSe
	NiAs	(h · c)	CrS, FeS, CoS, NiS, CrSe, TeSe, CoSe, NiSe, CrTe, MnTe, FeTe, CoTe, NiTe, RbTe, PdTe, PtTe, MnAs, NiAs, CrSb, MnSb, TeSb, CoSb, NiSb, PdSb, PtSb
	ZnS (Blendă)	4 : 4 (c · f.c)	AgI, BeS, SeTe, MnS(Se); ZnO(S, Se, Te) CdS(Se, Te); HgS(Se, Te),; AlP(As, Sb): InP(As, Sb); SiC
	ZnS (Würtzită)	4 : 4 (h · c)	BeO, MnS(Se), ZnO(S, Te), CdS(Se), AlN, GaN, InN
CA_2	CaF_2 (Fluorină)	8 : 4	CaF_2, BaF_2, CdF_2, HgF_2, SnF_2, PbF_2; MO_2(M = Ce, Pr, Hf, Th, U, Np, Pu, Am)
C_2A	Antifluorină	4 : 8	M_2O(S, Se, Te)**, Cu_2O
CA_2	TiO_2 (Rutil)	6 : 3	MgF_2, MnF_2, FeF_2, CoF_2, NiF_2, ZnF_2, MO_2 (M = Ti, V, Mo, Cr, Mn, Ru, Os, Ir, Ge, Sn, Te)
	SiO_2 (Cristobalit)	4 : 2	SiO_2 (Cristobalit)
CA_2	Rețea stratificată tip $CdCl_2$		MCl_2 (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cd), $ZnBr_2$, NiI_2, HgI_2
	Rețea stratificată tip CdI_2		$TiCl_2$, VCl_2, $MeBr_2$ (Me = Mg, Fe, Co, Ni, Cd); MI_2 (M = Mg, Ca, Mn, Co, Zn, Cd, Pb); $M(OH)_2$ (M = Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cd) MS_2(Se) (M = Ti, Zr, Pt, Sn, V)
C_2A_3	α-Al_2O_3 (Corindon)		Cr_2O_3, V_2O_3, Fe_2O_3, Ti_2O_3, Rh_2O_3
ACO_3	$FeTiO_3$ (Ilmenit) $MnTiO_3$ (Pirofanit) $CaTiO_3$ (Perowskit)		Compușii la care NO ale lui A și C=6 $NaVO_3$, $CaTiO_3$, $LaAlO_3$ etc.
AC_2O_4	Spineli	2 : 3 2 : 4	$MgAl_2O_4$ Zn(Ti, Zn)O_4; Co(Sn, Co)O_4

* Halogenurile metalelor alcaline exceptînd Cs(Cl, Br, I)
** Metale alcaline.

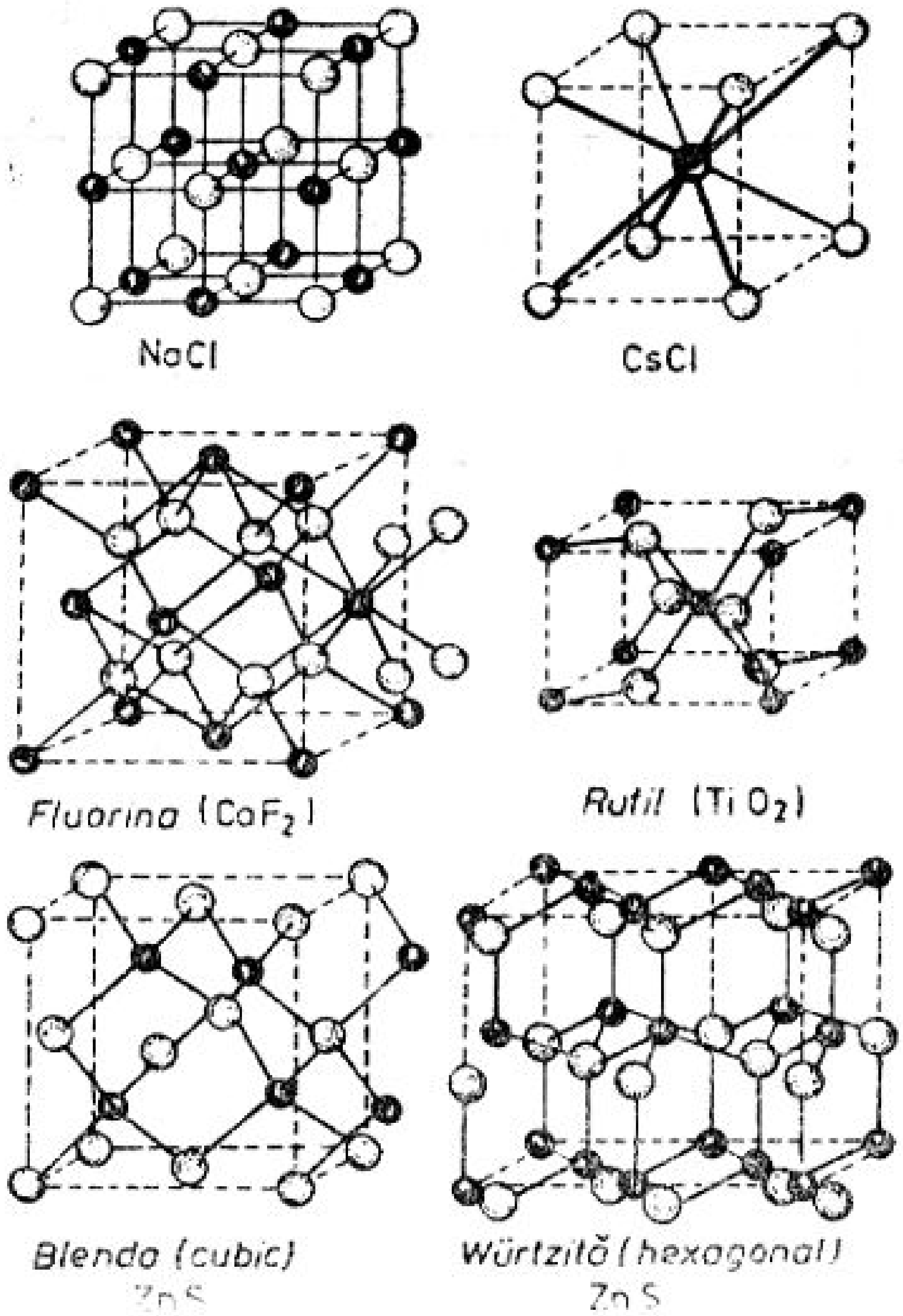


Fig. 5.2. Rețele ionice:
NaCl, CsCl, CaF_2, TiO_2, ZnS (blendă) cubică și würtzită, (hexagonală).

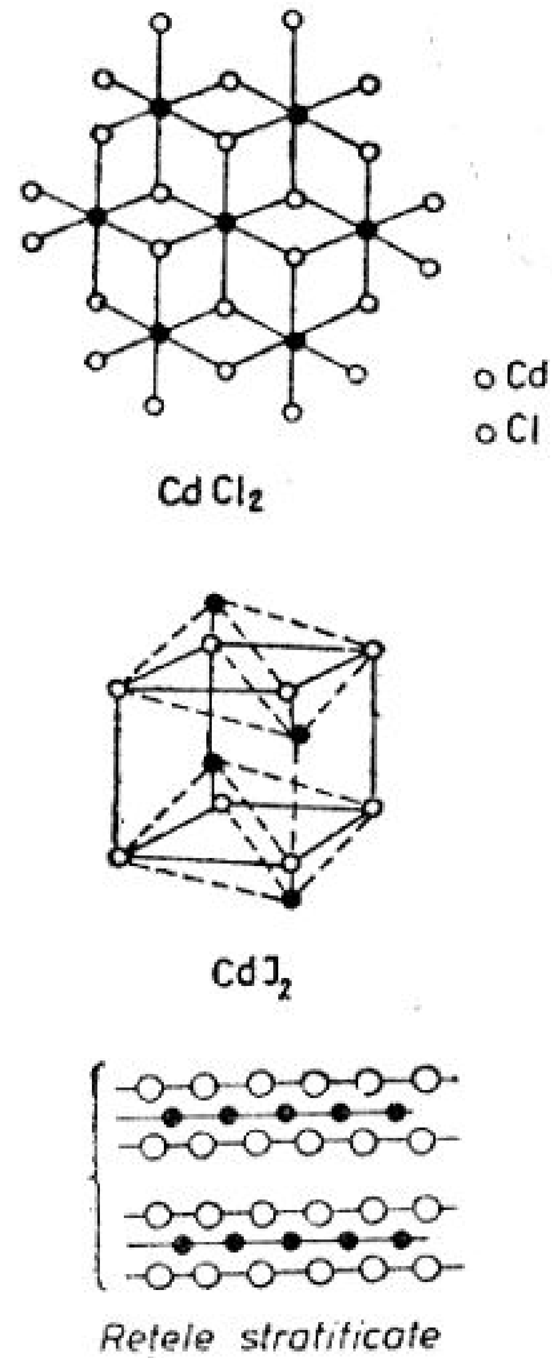


Fig. 5.3. Rețele stratificate:
a — tip $CdCl_2$; *b* — tip CdI_2.

electrice mari, iar cele mai scăzute la cristalele ionilor monovalenți cu raze mari.

Energia de rețea este invers proporțională cu razele ionice (de exemplu, scade de la NaF la NaI și de la NaF la CsF); pentru sărurile cu același anion din subgrupe, energia de rețea, este superioară sărurilor cu anion comun din grupele principale, din cauza acțiunii polarizante superioare a cationilor din subgrupe.

Energia de rețea condiționează unele proprietăți fizice ale substanțelor ca: duritatea, punctul de topire, punctul de fierbere, solubilitatea etc. Astfel duritatea crește cu energia de rețea, iar sărurile a căror energie de rețea au valori ridicate au o solubilitate redusă. Ionii sărurilor din grupele secundare avînd raze ionice inferioare celor din grupele principale și o acțiune polarizantă superioară, solubilitatea lor este inferioară acestora. Solubilitatea sărurilor depinde și de deformabilitatea anionilor; anionii mai deformabili decît apa (O^{2-}, S^{-2}) formează compuși greu solubili în apă (oxizi, sulfuri), în timp ce anionii greu polarizabili (ClO_4^-, ClO_3^-, NO_3^-, SO_4^{2-} etc.) formează de obicei săruri solubile.

Energia necesară separării ionilor din rețeaua cristalină și trecerea lor în soluție provine din solvatarea ionilor și se numește *energie de solvatare*

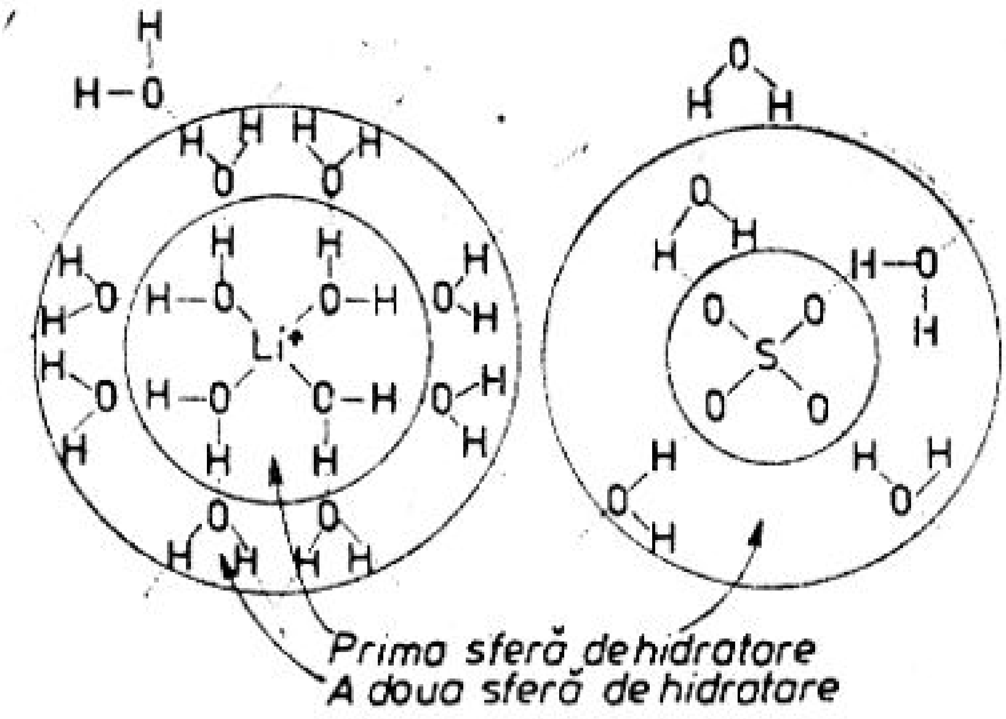


Fig. 5.4. Hidratarea ionilor Li^+ şi SO_4^{2-}

(în cazul apei, ***energie de hidratare***). Ea creşte cu polarizabilitatea şi constanta dielectrică a moleculelor solventului. Solvatarea ionului Li^+ şi SO_4^{2-} poate fi urmărită în figura 5.4.

5.3. REŢELE ATOMICE

Reţelele atomice se caracterizează prin faptul că nodurile reţelei cristaline sînt ocupate de atomi, legaţi între ei prin covalenţe cu orientare spaţială bine definită, determinată de tipul de hibridizare al legăturii respective.

O reţea atomică reprezentată schematic numai pentru un plan reticular se poate urmări în figura 5.5, în care la fiecare nod figurează cîte un atom. Un exemplu clasic de reţea atomică este aceea a diamantului cristalizat în sistemul cubic (fig. 5.6), în care fiecare atom de carbon hibridizat sp^3 este înconjurat în mod uniform de alţi 4 atomi de carbon situaţi faţă de el astfel încît în ansamblu formează un tetraedru perfect. Ceilalţi atomi de carbon ocupă şi ei la rîndul lor centrul a 4 tetraedre în colţurile cărora se află alţi 4 atomi de carbon ş.a.m.d. Distanţa dintre atomii de carbon este 1,54 Å, iar natura covalentă a legăturii a fost stabilită şi prin *analiză* Fourier.

Reţelele de acelaşi tip cu a diamantului *(adamantine)* se întîlnesc la elementele din grupa 4, *a* (C, Si, Ge, Sn cenuşiu) cu 4 electroni de valenţă, precum şi la compuşii binari formaţi din elemente situate simetric de o

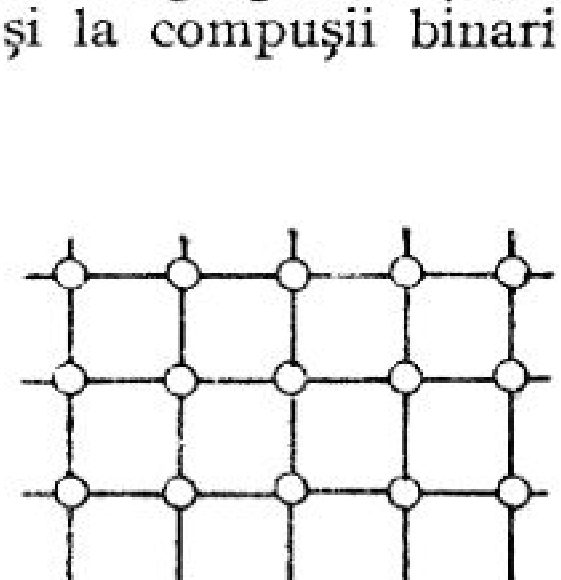


Fig. 5.5. Schema reţelei atomice.

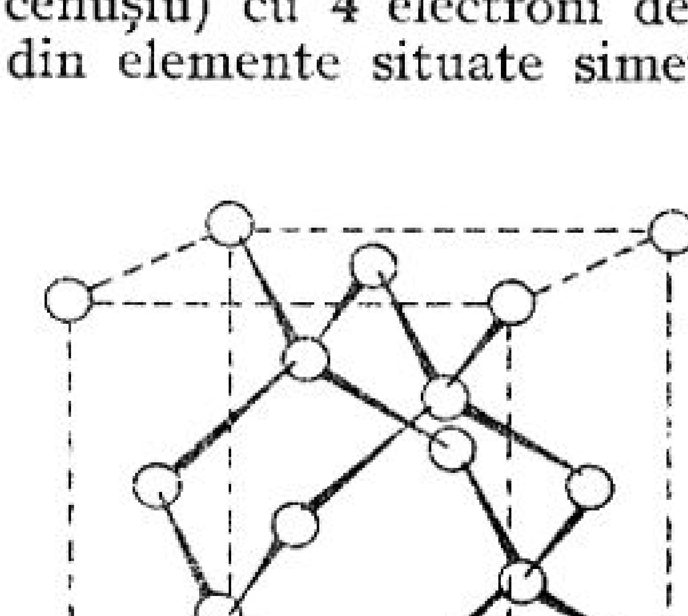


Fig. 5.6. Reţeaua cristalină a diamantului.

parte și de cealaltă a grupei a IV-a la care suma electronilor de valență este egală cu 8; de exemplu sulfurile, seleniurile și telururile de beriliu, zinc, cadmiu, mercur, fosfurile, arseniurile și stibiurile de aluminiu, galiu sau halogenurile de cupru (I), argint (I), carbură de siliciu. Natura legăturii între componenți depinde de electronegativitatea lor și variază de la legături pur covalente (CSi), la legături cu caracter parțial ionic.

Se cunosc cristale, ca de exemplu cele ale grafitului (fig. 5.7) în care pe lîngă legăturile covalente apar și *legături* van der Waals, caracteristice rețelelor moleculare. În rețeaua grafitului din cei 4 electroni de valență ai atomului de carbon, 3 electroni de valență formează 3 legături echivalente cu lungimea de 1,42 Å, așezate în același plan (coplanare), cu unghiuri de 120° între ele (hibridizare sp^2). Cel de al patrulea electron formează cu ceilalți 3 atomi vecini o legătură nelocalizată, asemănătoare cu cea existentă în nucleul benzenic.

Existența unor *forțe* van der Waals, care acționează între planele reticulare explică densitatea, duritatea și rezistența chimică inferioară a diamantului, clivajul și planele hexagonale care conferă aspectul onctuos la pipăit și folosirea lui la fabricarea creioanelor și ca lubrifiant solid. Existența electronilor π nelocalizați, care se mișcă liberi în planul ciclurilor hexagonale explică conductibilitatea sa termică și electrică.

Proprietățile fizice ale compușilor cu rețele atomice depind de structura și tăria legăturilor. Astfel, în diamant există numai legături covalente foarte puternice care explică stabilitatea lui foarte mare la 3500°C, insolubilitatea în solvenți, duritatea mare. În general, cristalele atomice sînt transparente, cu indice de refracție mare și un luciu caracteristic (adamantin), uneori opace, insolubile, bune izolatoare, foarte dure, cu puncte de topire ridicate, densități relativ mici, tendință de sublimare, volatilitatea foarte redusă și coeficienți mici de dilatare termică. În cazul rețelelor în care și *forțele* van der Waals au rol important, duritatea se menține numai în direcțiile perpendiculare pe legăturile covalente. Astfel, grafitul clivează de-a lungul planurilor reticulare, proprietate folosită practic.

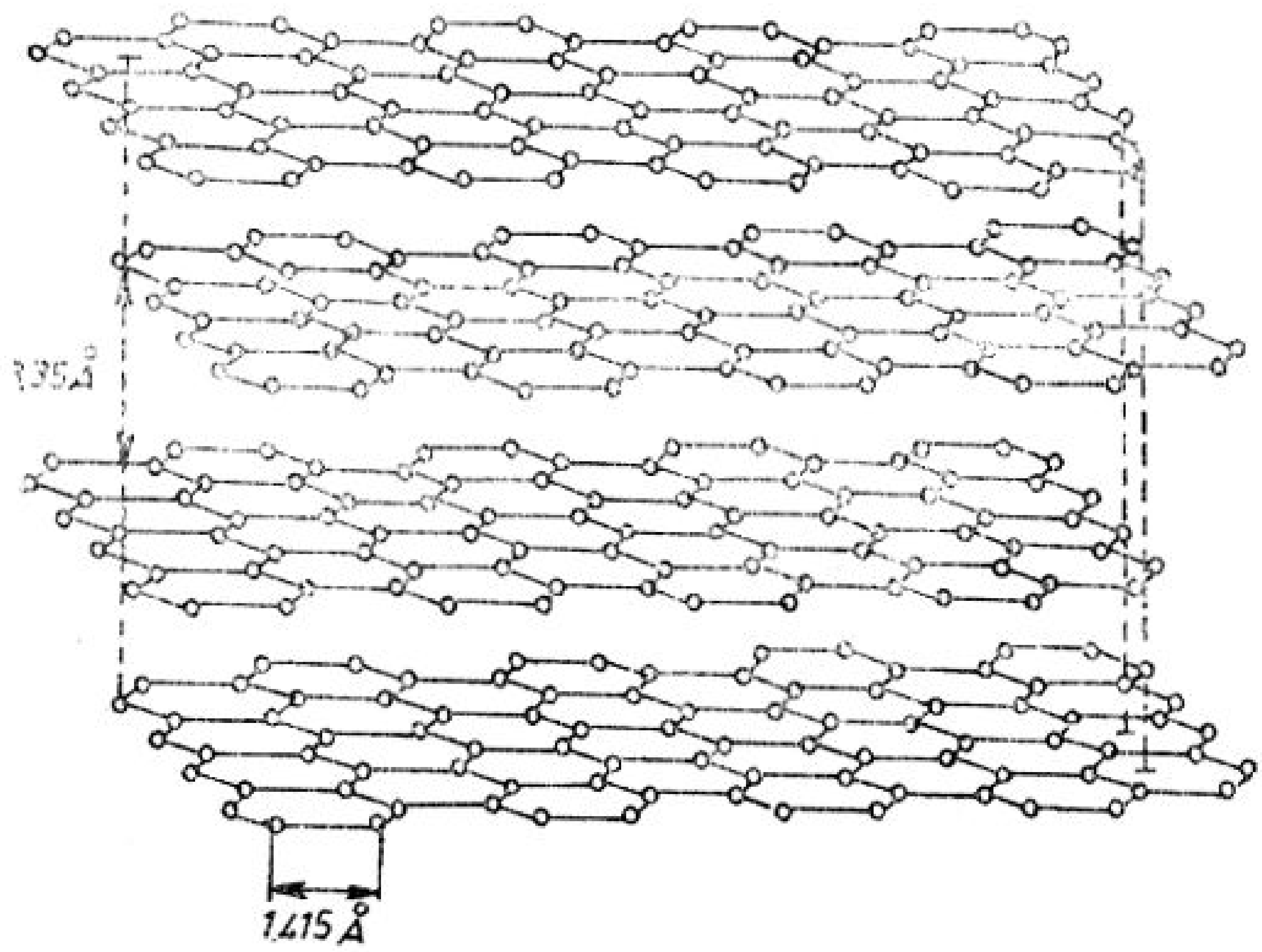


Fig. 5.7. Rețeaua grafitului.

5.4. REȚELE MOLECULARE

Rețelele moleculare se caracterizează prin prezența *moleculelor nepolare* sau *polare* în nodurile rețelei: atomii moleculei sînt legați între ei covalent, iar moleculele între ele prin legături mai slabe, van der Waals. În cazul cristalelor cu molecule polare se întîlnesc și forțe de atracție dipol-dipol. Distanța dintre două molecule vecine ale unei rețele moleculare este de 3,4—4 Å; la gazele rare ea variază de la 4,52 Å la neon, la 6,18 Å la xenon. Cristalele cu rețele moleculare sînt transparente, solubile în solvenți nepolari; dacă atracțiile dintre solvant și solvent sînt mai puternice decît forțele reticulare, au *pt* și *pf* coborîte, coeficient de dilatare ridicat, densitate foarte slabă; duritatea lor crește cu creșterea polarității moleculei și nu conduc curentul electric.

Deoarece *forțele* van der Waals depind de polarizabilitatea moleculelor, care crește cu volumul lor, în seriile omoloage ale acestora, *pt* și *pf* cresc cu masa moleculară. Aceste rețele se destramă ușor de către dizolvanți, nu sînt orientate în spațiu, ca în cazul covalențelor, din care cauză structura reticulară este determinată numai de forma geometrică a moleculelor. Moleculele sferice realizează cel mai compact aranjament, cel cu $NC = 12$, cristalele respective avînd o simetrie maximă (cazul gazelor rare).

Astfel de rețele formează gazele rare cu molecule monoatomice, care cristalizează în cuburi cu fețe centrate, exceptînd heliul care are o structură hexagonal compactă; de asemenea, moleculele biatomice de tip A_2 (H_2, X_2, O_2, N_2) sau AB (CO, HCl, HBr), moleculele triatomice AB_2 (H_2S, H_2O, N_2O, CO_2) sau poliatomice de tip AB_3, AB_4, AB_5, AB_6 cum sînt NH_3, PH_3, tetrahalogenurile de carbon, siliciu, germaniu, staniu, titan, $Ni(CO)_4$, pentahalogenurile de fosfor, arsen, stibiu, tantal, $Fe(CO)_5$, SF_6, formează tot rețele moleculare.

Moleculele ciclice ale S_8, (15.5.1), lanțurile S_n ale diferitelor stări alotropice ale sulfului, cît și lanțurile $(SO_3)_n$, (15.9.2; 2) au rețele moleculare, cu tendință de trecere spre macromolecule. Structuri moleculare tipice foarte variate se întîlnesc la majoritatea substanțelor organice.

5.5. IZOMORFISM ȘI POLIMORFISM

Proprietatea substanțelor cu compoziție chimică diferită de a cristaliza în aceeași formă cristalină se numește izomorfism, iar substanțele respective, *izomorfe*, de exemplu unele halogenuri ca: KCl, KBr, KI, unii carbonați ($CaCO_3$, $MgCO_3$, $ZnCO_3$, $FeCO_3$), sulfații de tipul: $M^{II}SO_4 \cdot 7H_2O$, unde M^{II} = Mg, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, alauni etc.

Izomorfismul are loc atunci cînd structura moleculară a componenților este de același tip și există dimensiuni destul de apropiate ale celulelor elementare.

Cristalele izomorfe formează *cristale mixte* (soluții solide), adică *cristale unitare* din topitura sau soluția saturată a celor două substanțe. Astfel, din soluțiile de KCl și KBr se pot forma cristale mixte în orice proporție între zero și 100% ale fiecăruia din componente *(miscibilitate nelimitată)*; în aceste cristale orice ion Cl^- poate fi înlocuit la întîmplare, cu unul de Br^-, formînd serii continue de soluții solide, o serie izomorfă; se produce o *substituție izomorfă*. La unele cristale mixte (NaI-RbI), unul din com-

ponenţi nu poate intra decît pînă la o anumită proporţie, din cauza diferenţei mari între razele ionice. În exemplul ales, NaI poate îngloba în reţeaua ei pînă la 10% RbI, iar RbI înglobează pînă la 20% NaI. Astfel de sisteme prezintă o *lacună de miscibilitate*.

Substanţele cu o compoziţie chimică analoagă, ca de exemplu: LiCl, KCl, cu diferenţe mai însemnate între razelor ionilor Li^+ (0,78) şi K^+(1,33) nu sînt izomorfe.

Alte substanţe, ca: $CaCO_3$ şi $NaNO_3$, precum şi $KMnO_4$, $K[BF_4]$, $BaSO_4$, deşi deosebite din punctul de vedere al compoziţiei chimice, sînt izomorfe. Acest fapt se explică prin asemănarea structurală a ionilor CO_3^{2-} şi NO_3^- (hibridizare sp^2) şi prin valori foarte apropiate ale razelor ionilor Na^+ (0,98 Å) şi Ca^{2+} (1,00 Å). În cazul $KMnO_4$, $K[BF_4]$, $BaSO_4$, razele cationilor K^+ (1,33 Å) şi Ba^{2+} (1,43 Å) sînt de mărimi apropiate, iar ionii MnO_4^-, BF_4^- şi SO_4^{2-} au o structură similară, fiind compuşi din patru atomi identici sau asemănători, grupaţi în jurul unui atom central diferit (hibridizare sp^3).

După A. E. Fersman „elementele se pot substitui în reţele cristaline cînd aparţin aceluiaşi tip de reţea şi cînd razele lor sînt apropiate".

Proprietatea unor substanţe compuse de a cristaliza în două sau mai multe forme cristaline se numeşte polimorfism, iar substanţele respective se numesc *polimorfe*, de exemplu: $CaCO_3$, TiO_2.

În cazul cînd este vorba de un element ca oxigenul, sulful, fosforul, carbonul, staniul, fenomenul se numeşte *alotropie*.

Formele polimorfe cristaline pot fi transformate unele în altele, transformare care este însoţită totdeauna de variaţii ale energiei substanţei. Modificările polimorfe au stabilităţi diferite. În trecerea unei forme cristaline în alta se disting transformări *enantiotrope* sau *reversibile*, de exemplu Sα şi Sβ (15.5.1) şi *monotrope* sau *ireversibile*, de exemplu formele alotropice ale fosforului (16.7.1.).

6

ECHILIBRE CHIMICE. TERMODINAMICA CHIMICĂ

6.1. LEGEA ACŢIUNII MASELOR

6.1.1. REACŢII REVERSIBILE

Marea majoritate a reacţiilor chimice sînt *reversibile* şi decurg în ambele sensuri. Astfel în anumite condiţii, reactanţii se transformă în produşi, iar aceştia reacţionează refăcînd substanţele iniţiale. Să studiem o astfel de reacţie: formarea HI din elemente.

Încălzind într-un tub închis cantităţi echimoleculare de hidrogen şi iod la 356°C se formează HI, conform reacţiei:

$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$. Analizînd conţinutul tubului, răcit brusc, se constată că oricît de mult s-ar prelungi încălzirea tubului, care conţine cantităţi echimo-

leculare de hidrogen și iod, la 356°C, numai 80% din cantitățile echimoleculare de hidrogen și iod se combină, iar 20% rămîn sub formă de hidrogen și iod.

Dacă se încălzește acum, tot la 356°C HI pur, se constată că HI disociază termic, conform reacției:

$2HI \rightleftarrows H_2 + I_2$, tubul conținînd un amestec de HI, H_2 și I_2, primul în proporție de 80%, iar hidrogenul și iodul, de 20%, aceleași proporții deci, ca atunci cînd s-a pornit de la hidrogen și iod. Asfel de reacții se numesc *reacții reversibile.*

Starea finală a reacțiilor reversibile, pentru o anumită temperatură, în care reacția încetează aparent și în care substanțele inițiale, precum și substanțele formate apar în concentrații exact determinate, se numește *echilibru chimic.* Echilibrul chimic este un *echilibru dinamic,* determinat prin aceea că ambele reacții contrare decurg cu o viteză egală. Echilibrul chimic se deosebește, astfel, de starea de repaus chimic, datorită lipsei unor reacții chimice din cauza inerției chimice a moleculelor, la temperaturi joase.

6.1.2. DEDUCEREA CINETICĂ A LEGII MASELOR

Să considerăm reacția reversibilă: $A + B \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} C + D$

care constă din două reacții 1 și 2, ce decurg în sens opus. *Vitezele de reacție,* proporționale cu produsul concentrațiilor inițiale ale reacților, vor fi egale cu:

viteza reacției 1: $v_1 = k_1 \, c_A c_B$; (6.1)

viteza reacției 2: $v_2 = k_2 c_C \, c_D$, (6.2)

k_1 și k_2 fiind *constantele de viteză* ale celor două reacții, dependente de natura substanțelor și de temperatură.

La echilibru cele două viteze sînt egale, deci se poate scrie:

$$v_1 = v_2 \text{ și } k_1\,[A][B] = k_2[C][D] \tag{6.3}$$

sau

$$\boxed{\frac{[C]\,[D]}{[A]\,[B]} = \frac{k_1}{k_2} = K_c}\,. \tag{6.4}$$

Ecuația (6.4) reprezintă *legea acțiunii maselor* și arată că la echilibru, raportul dintre produsul concentrațiilor molare ale produșilor de reacție și produsul concentrațiilor molare ale reactanților este o mărime constantă, la temperatura constantă; K_c se numește *constantă de echilibru.*

Ecuația (6.4) se aplică deci numai la echilibru și este *ecuația fundamentală a staticii chimice.*

Viteza la un anumit moment al reacției reversibile:

$$A + B \rightleftarrows C + D,$$

este dată de diferența dintre vitezele v_1 și v_2 ale celor două reacții inverse:

$$\boxed{v = v_1 - v_2 = k_1\, c_A c_B - k_2\, c_C c_D} \tag{6.5}$$

expresie care reprezintă *ecuația fundamentală a dinamicii chimice.*

Pentru cazul general al ecuației:

$$mA + nB + \ldots \rightarrow pC + qD + \ldots, \qquad (6.6)$$

legea acțiunii maselor la forma:

$$\frac{[C]^p\,[D]^q}{[A]^m[B]^n} = K_c, \qquad (6.7)$$

în care:

[A], [B], [C], [D], sînt concentrațiile de echilibru ale substanțelor inițiale (A, B) și ale produșilor de reacție (C, D) în g/mol; m, n, p, q — numărul de moli ale substanțelor A, B, C, D care reacționează în reacția (6.6).

Constanta K se numește *constanta de echilibru* a reacției considerate.

Înlocuind concentrațiile din (6.7) cu *activitatea* substanțelor din sistem, se obține în mod analog următoarea expresie a legii acțiunii, maselor, valabilă pentru toate cazurile, indiferent de starea fizică a substanțelor:

$$\boxed{K = \frac{a_C^p \cdot a_D^q}{a_A^m \cdot a_B^n}}. \qquad (6.8)$$

În cazul în care la reacție participă și substanțe solide în prezența unei faze gazoase sau lichide, concentrațiile lor nu intră în ecuația constantei de echilibru (activitatea unei substanțe lichide sau solide pure este, prin convenție, egală cu unitatea). Așa de exemplu: constantele de echilibru ale următoarelor reacții se calculează cu ajutorul ecuațiilor:

$$MgCO_3(s) \rightleftarrows MgO(s) + CO_2(g) \quad K = a_{CO_2} \simeq p_{CO_2}, \qquad (6.9)$$

$$Fe_2O_{3(s)} + 3H_{2(g)} \rightleftarrows 2Fe_{(s)} + 3H_2O_{(g)}; \; K_p = \frac{p^3_{H_2}}{p^3_{H_2O}}. \qquad (6.10)$$

Cunoscînd concentrațiile de echilibru ale substanțelor care iau parte într-o reacție sau constantele de viteză ale reacției directe și invers, se poate calcula constanta de echilibru.

6.1.3. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ ECHILIBRELE CHIMICE

Echilibrul chimic al unei reacții depinde de concentrația substanțelor, de temperatură și presiune. Dacă aceste condiții se mențin invariabile echilibrul chimic nu se schimbă. În cazul cînd cel puțin unul din factorii enumerați se modifică, echilibrul nu se mai menține, se deplasează. Sensul în care se deplasează echilibrul unei reacții a fost indicat calitativ de către Le Châtelier (1850—1936) și Braun, care au stabilit așa-zisul *principiu al deplasării echilibrului* sau *principiul lui* Châtelier-Braun, care poate fi enunțat astfel: *Dacă unul din factorii care determină echilibrul unui sistem variază, sistemul se modifică în așa fel ca să se opună variației factorilor și să-i anuleze.*

6.1.3.1. INFLUENȚA PRESIUNII

În reacțiile chimice între substanțe solide, lichide sau chiar gazoase, care se produc fără variație de volum ($N_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,NO$), presiunea nu influențează practic viteza de reacție.

Reacțiile în fază gazoasă, însoțite de o modificare a numărului de molecule sînt influențate de variația presiunii. Astfel o creștere a presiunii favorizează reacțiile care se produc cu micșorarea numărului de moli, iar scăderea presiunii favorizează reacțiile care se produc cu creșterea numărului de moli.

6.1.3.2. INFLUENȚA TEMPERATURII

Temperatura modifică echilibrul chimic prin modificarea vitezei de reacție, atît a reacției directe cît și a celei opuse. Prin ridicarea temperaturii, viteza reacției directe poate fi mărită temporar mai mult decît a reacției opuse, ceea ce atrage după sine o modificare a concentrației de echilibru, deci o modificare a constantei de echilibru. Fiecărei temperaturi îi corespunde astfel o valoare bine determinată a constantei de echilibru. Reacțiile endoterme sînt favorizate de creșterea temperaturii, iar reacțiile exoterme sînt defavorazate de creșterea temperaturii.

6.1.3.3. INFLUENȚA CONCENTRAȚIEI REACTANȚILOR

Mărirea concentrației uneia dintre substanțele care participă la o reacție duce la deplasarea echilibrului în direcția consumării acesteia și invers.

În cazul în care se micșorează concentrația uneia din substanțele care participă la reacție, echilibrul se deplasează în sensul formării acestei substanțe. Așa se întîmplă în cazul reacțiilor de formare a hidracizilor (H_2S) substanțe volatile, care se degaje la tratarea sărurilor respective cu acid sulfuric; din această cauză, în procesele chimice industriale reversibile, unul din componenți, cel mai ieftin (apa în reacțiile de hidroliză și saponificare), este luat în exces pentru a asigura o transformare mai completă a reactantului mai scump. Adesea se îndepărtează din mediul de reacție unii din produșii rezultați, pe măsură ce se formează, substanțele volatile, substanțele puțin solubile, sau se fixează apa de către un deshidratant în reacțiile de esterificare etc. Scăderea concentrației, realizată prin diluare, favorizează reacțiile însoțite de o creștere a numărului de molecule.

6.2. TERMOCHIMIE

6.2.1. CĂLDURI DE REACȚIE

Reacțiile chimice sînt însoțite fie de absorbție, fie de o degajare de căldură; în primul caz se numesc *endoterme*, iar în al doilea caz, *exoterme*. Existența reacțiilor exoterme ne sugerează existența energiei chimice, care se transformă în energie calorică.

Căldura de reacție absorbită sau degajată se exprimă în kJ/mol sau kcal/mol, și se raportează totdeauna la 1 mol de substanță consumată sau formată în reacție. *Termochimia* se ocupă cu schimburile de căldură care au loc în reacțiile chimice. Dacă o reacție se produce cu variație de volum, cum este cazul în reacțiile la care participă gaze, este necesar să se facă distincție între căldura de reacție măsurată la presiunea constantă (ΔH)

și căldura de reacție la volum constant (ΔU). ΔH se numește *variația de entalpie*, iar ΔU *variația de energie internă.*

Căldura de reacție depinde atît de condițiile de temperatură cît și de starea de agregare a partenerilor de reacție, de aceea este necesar ca acestea să fie specificate. Ecuațiile chimice în care figurează și căldurile de reacție (ΔH sau ΔU) se numesc *ecuații termochimice*. Ele se referă la moli de substanță, adică sînt *călduri de reacții molare*. Deoarece majoritatea reacțiilor au loc sub presiune constantă (presiunea atmosferică), mărimea ΔH se utilizează mai frecvent.

În ecuații termochimice se menționează starea de agregare a reactanților și produșilor, astfel: substanțe solide (*s*), lichide (1), gazoase (*g*), în soluție apoasă (*aq*).

$$C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)}\ ;\ \Delta H = -94{,}4\ \text{kcal/mol.} \tag{6.11}$$

$$CuSO_{4(aq)} + Zn_{(s)} = ZnSO_{4(aq)} + Cu_{(s)}\ ;\ \Delta H = -55{,}2\ \text{kcal/mol.} \tag{6.12}$$

$$H_{2(g)} + 1/2O_{2(g)} = H_2O_{(1)}\ ;\ \Delta H = -68{,}3\ \text{kcal/mol.} \tag{6.13}$$

Cînd o substanță se obține direct din elemente (sinteză), căldura de reacție se numește *căldură de formare* și se notează cu ΔH_f. Deci $\Delta H_f = -94{,}40$ kcal/mol din reacția (6.11) este căldura de formare a CO_2 din elemente. Căldura de formare a apei, în stare lichidă după reacția (6.13), $\Delta H_f = -68{,}3$ kcal/mol.

Căldurile de formare dau informații despre stabilitatea substanțelor. Substanțele ce se formează cu absorbție de căldură (endoterme) sînt nestabile, pe cînd cele exoterme sînt foarte stabile.

6.2.2. LEGILE TERMOCHIMIEI

6.2.2.1. LEGEA LUI LAVOISIER–LAPLACE (1780)

Cantitatea de căldură consumată sau degajată la descompunerea unei substanțe în elemente componente este egală cu cantitatea de căldură degajată sau consumată la formarea substanței din elemente; cele două cantități de căldură sînt egale, dar cu semn schimbat. De exemplu, în reacția de formare și descompunere a HI se scrie:

$$1/H_{2(g)} + 1/2I_{2(g)} = HI_{(g)}\ ;\ \Delta H = 6{,}20\ \text{kcal/mol,} \tag{6.14}$$

$$HI_{(g)} = 1/2\ H_{2(g)} + 1/2I_{2(s)}\ ;\ \Delta H = -6{,}20\ \text{kcal/mol} \tag{6.15}$$

Deci se degajă 6,2 kcal/mol.

Deci aici rezultă că: cu cît căldura degajată la formarea unei substanțe este mai mare, cu atît va fi mai mare căldura necesară pentru descompunerea ei, deci căldura de reacție este o măsură a stabilității substanței.

6.2.2.2. LEGEA LUI HESS – LEGEA ADITIVITĂȚII CĂLDURILOR DE REACȚIE (1840)

Căldura de reacție este aceeași fie că reacția are loc într-o singură etapă sau în mai multe etape succesive, pornindu-se de la aceeași reactanți și obținîndu-se aceeași produși. Astfel spus, *căldura de reacție nu depinde de dru-*

mul urmat de reacție. Așa spre exemplu, arderea cărbunelui la CO_2 poate decurge în etape sau direct.

$$(1)\quad C_{(s)} + 1/2O_{2(g)} = CO_{(g)},\quad \Delta H_1 = -26,8\ \text{kcal/mol},\qquad (6.16)$$

$$(2)\quad CO_{(g)} + 1/2O_{2(g)} = CO_{2(g)},\quad \Delta H_2 = -67,6\ \text{kcal/mol}.\qquad (6.17)$$

Însumînd efectele calorice $\Delta H_1 + \Delta H_2 = -26,7 - 67,6 = -94,4$ kcal/mol, rezultă tocmai căldura de formare a reacției directe.

$$(3)\quad C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)},\ \Delta H = -94,40\ \text{kcal/mol},\ (\Delta H_3).\qquad (6.18)$$

Consecința imediată a legii lui H e s s este faptul că ecuațiile termochimice pot fi adunate sau scăzute la fel ca ecuațiile algebrice.

Din date termochimice se pot calcula căldurile tuturor reacțiilor, inclusiv căldurile de formare din elemente ale combinațiilor. Deoarece căldurile de reacție se determină la 25°C și sub presiune atmosferică, se iau aceste condiții drept condiții standard, astfel că valorile calculate pentru căldurile de formare corespund pentru situația că elementele ar reacționa între ele în aceste condiții. Valorile standard se notează cu ΔH^0_{f298} și sînt date pentru cîteva substanțe în tabelul. 6.1.

Tabelul 6.1.

Entalpiile de formare $H\Delta^0_f$ ale cîtorva substanțe în stare standard (25°C și $p = 1$ atmosferă)

Substanța	*Starea*	ΔH^0_f, kcal/mol	*Substanța*	*Starea*	ΔH^0_f, kcal/mol
H_2	*g*	0	SO_2	*g*	− 70,95
O_2	*g*	0	SO_3	*g*	− 94,47
O_3	*g*	34,00	H_2SO_4	*l*	−194,45
H_2O	*g*	− 57,80	CH_4	*g*	− 17,89
H_2O	*l*	− 68,32	CO	*g*	− 26,42
H_2O_2	*g*	− 32,53	CO_2	*g*	− 94,05
N_2	*g*	0	Fe_2O_3	*s*	−198,5
NH_3	*g*	− 10,92	Fe_3O_4	*s*	−266,9
NO	*g*	21,60	FeS	*s*	− 23,1
NO_2	*g*	8,09	FeS_2	*s*	− 35,5
HNO_3	*l*	− 32,02			
$NaNO_3$	*s*	−111,7			
HF	*g*	− 64,80			
HCl	*g*	− 22,06			
HBr	*g*	− 8,06			
HI	*g*	6,2			
H_2S	*g*	− 4,82			

Cunoscînd căldurile de formare a reactanților și a produșilor de reacții se poate calcula efectul caloric al oricărei reacții chimice, scăzînd din căldurile de formare a produșilor, căldurile de formare a reactanților. De exemplu:

$$Fe_3O_{4(s)} + 4H_{2(g)} = 3Fe_{(s)} + 4H_2O_{(g)}\qquad (6.19)$$

$$\Delta H^0_f = -266,9 + 0 = 0 - (4 \times 57,8),\ \text{respectiv:}$$

$$\Delta H^0_f = -231,2 - (-266,9) = -231,2 + 266,9 = +35,7\ \text{kcal/mol},$$

$$\text{sau}\ \Delta H^0_f = \Sigma\Delta H^0_{f,\,\text{final}} - \Sigma\Delta H^0_{f,\,\text{inițial}}.\qquad (6.20)$$

În condiții standard, căldurile de formare ale substanțelor simple (elemente) sînt prin convenție egale cu zero.

7

NOŢIUNI DE ELECTROCHIMIE

7.1. DISOCIAŢIA ELECTROLITICĂ

Procesul de *disociere* a unui electrolit în ioni se numeşte *disociaţie electrolitică* sau *ionizare*. Este un proces reversibil, care creşte cu diluaţia şi reprezintă un echilibru între substanţele care disociază şi ionii rezultaţi prin disociere.

Fiecare electrolit formează ioni încărcaţi pozitiv şi negativ. Ionii de hidrogen din acizi, ionii metalici din săruri sau baze, ionul de amoniu din săruri anorganice sau din amine $(CH_3-NH_3)^+$ şi complecşii cationici sînt încărcaţi pozitiv, în timp ce ionii nemetalelor, ai radicalilor acizi, hidroxilul bazelor şi complecşii anionici sînt negativi.

Un electrolit binar CA format din noi ioni C^+ şi A^-, se poate disocia în mai multe feluri: *disociaţie simplă simetrică*, în cazul soluţiilor diluate (7 · 1), *disociaţie complexă simetrică* (7 · 2), *disociaţie* A sau C *nesimetrică* (7 · 3 şi 7 · 4) în cazul soluţiilor concentrate:

$$CA \rightleftarrows C^+ + A^- \quad (7.1) \qquad 3CA \rightleftarrows CAC^+ + ACA^- \quad (7.3)$$

$$2CA \rightleftarrows C^+ + ACA^- \quad (7.2) \qquad 2CA \rightleftarrows A^- + CAC^+ \quad (7.4)$$

În soluţiile concentrate se pot forma dublete sau triplete ionice, adică asociaţii de doi sau de trei ioni de forma $C^+ A^-$ sau $C^+ A^- C^+$ sau $A^- C^+ A^-$, reţinuţi de forţe electrostatice manifestate între ei. Dacă sarcina totală a dubletului ionic este nulă, aceştia nu iau parte la conducerea curentului electric, iar conductibilitatea soluţiei se micşorează. Gradul de asociere a ionilor în dublete sau triplete creşte cu scăderea razei, a constantei dielectrice şi cu creşterea sarcinii electrice.

În cazul tripleţilor ionici $C^+ A^- C^+$ sau $A^- C^+ A^-$ aceştia conduc curentul electric deoarece posedă o sarcină electrică; ionii $C^+ A^- C^+$ migrează spre catod, iar ionii $A^- C^+ A^-$ spre anod, antrenînd însă şi un anion A^-, respectiv un cation C^+, împiedicînd sau întîrziind astfel mişcările normale ale ionilor spre electrozi.

Un rol însemnat în procesul de disociere electrolitică îl are acţiunea reciprocă dintre substanţa dizolvată (solvat) şi dizolvant (solvent). Disocierea unui electrolit variază cu natura solventului. Influenţa unui solvent asupra disocierii unui electrolit depinde de constanta dielectrică, de gradul de asociere şi de constituţia chimică a moleculelor sale. Puterea ionizantă a unui solvent, măsurată prin conductibilitatea soluţiilor pe care le formează, este în general, cu atît mai mare cu cît constanta sa dielectrică este mai mare (excepţie HCN, $\varepsilon = 116$).

În solvenţi cu $\varepsilon > 40$, ca apa cu $\varepsilon = 78{,}4$, acidul formic $\varepsilon = 58{,}5$, dimetilsulfoxidul $\varepsilon = 45-49$, tetrametilensulfona $\varepsilon = 44-45$ etc. consideraţi ca „solvenţi disocianţi", cea mai mare parte a electroliţilor se găsesc sub formă de ioni liberi. Solvenţii cu $\varepsilon < 15$ sînt solvenţi puţin disocianţi, iar cei cu $\varepsilon < 6$ nu se comportă ca solvenţi ionizanţi. În astfel de solvenţi nu pot exista practic ioni liberi, ei sînt asociaţi în compuşi fără sarcină electrică.

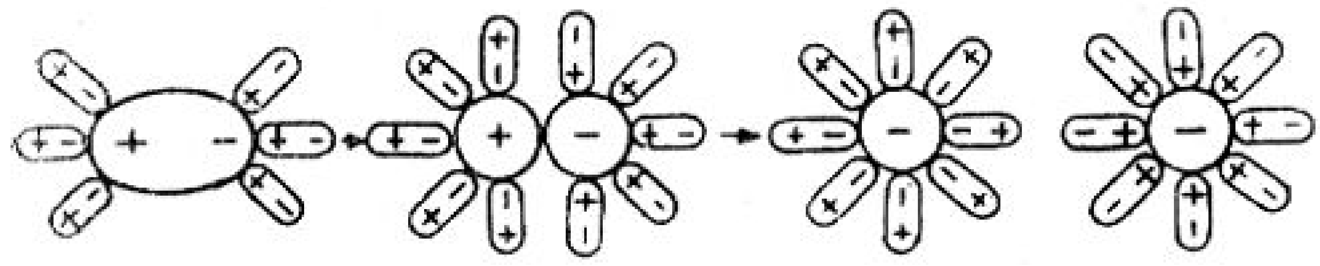


Fig. 7.1. Ionizarea moleculelor polare.

Moleculele solventului se interpun între ionii respectivi, iar constanta de disociere va fi cu atît mai mare, cu cît constanta dielectrică a solventului este mai mare. Indiferent de natura solventului, o soluţie este conductoare, numai dacă substanţa dizolvată este un compus ionic în stare solidă sau un compus polar.

Disociaţia electrolitică a unui compus polar, spre deosebire de cea a compuşilor ionici, este un proces chimic, care constă în transferul protonului de la o substanţă la alta. Perechea de electroni care formează legătura este complet deplasată spre radicalul acid, iar structura iniţial polară a moleculei se transformă într-o legătură ionică. În continuare are loc hidratarea ionilor şi formarea eventuală a norilor ionici (fig. 7.1).

În general, soluţia unui compus polar poate deveni conductoare numai dacă moleculele solventului pot juca rolul acceptorului de electroni, cel puţin faţă de unul din ionii pe care soluţia îi poate conţine.

7.2. GRADUL DE DISOCIERE

În teoria clasică a disocierii, *tăria unui electrolit* se exprimă în *funcţie de gradul său de disociere* α, care reprezintă raportul dintre numărul de molecule disociate n şi numărul total de molecule dizolvate N, adică: $\alpha = n/N$; gradul de disociere α poate varia între 0 şi 1. Cînd $\alpha=1$ electrolitul este complet disociat. Gradul de disociere raportat la 100 se numeşte *procent de disociere*, deci $P_{dis} = \alpha \cdot 100$.

Electroliţii binari au un singur grad de disociere şi sînt de tipul AC, cei ternari (AC_2 sau A_2C) au un grad de disociere primar şi altul secundar, cei cuaternari (A_3C sau AC_3), un grad de disociere primar, secundar şi terţiar etc. Ionizarea primară este superioară celei secundare, aceasta mai mare decît cea terţiară, care este foarte slabă etc.

De exemplu:

$A_3C \rightleftarrows A_2C^+ + A^-$ *(disociaţie primară)*;

$A_2C^+ \rightleftarrows AC^{2+} + A^-$ *(disociaţie secundară)*:

$AC^{2+} \rightleftarrows C^{3+} + A^-$ *(disociaţie terţiară)*.

Gradul de disociere depinde de natura electrolitului şi de concentraţia soluţiei, şi anume el creşte cu diluţia.

7.3. CONSTANTA DE DISOCIERE

Se consideră electrolitul AC, care în soluţie apoasă disociază în ioni A^- şi C^+, după ecuaţia:

$$AC \rightleftarrows A^- + C^+$$

În soluție vor fi ioni A^- și C^+, precum și molecule nedisociate AC. Aplicînd, la echilibru, legea acțiunii maselor se obține:

$$\frac{[A^-][C^+]}{[AC]} = K_d, \tag{7.5}$$

în care K_d se numește *constanta de disociere* sau *constanta de ionizare* a electrolitului respectiv. Constanta de disociere este o mărime caracteristică electrolitului respectiv și arată puterea lui de disociere în toate soluțiile sale, indiferent de concentrația lor, spre deosebire de gradul de disociere, care indică numai starea de disociere a electrolitului respectiv numai într-o soluție de o anumită concentrație.

Pentru a arăta relația între constanta de disociere și gradul de disociere, se presupune că din electrolitul considerat AC s-a dizolvat un mol gram într-un volum v; se mai presupune că moleculele s-au disociat și au format α cationi C^+ și α anioni A^-. La echilibru vor fi $1 - \alpha$ molecule-gram de electrolit nedisociat, α cationi C^+ și α anioni A^-.

Concentrațiile respective vor fi: pentru moleculele nedisociate AC și pentru ioni:

$$[AC] = \frac{1-\alpha}{v}; \quad [A^-] = \frac{\alpha}{v}; \quad [C^+] = \frac{\alpha}{v}. \tag{7.6}$$

Introducînd aceste valori în relația 7—5 se obține

$$\frac{\frac{\alpha}{v}\cdot\frac{\alpha}{v}}{\frac{1-\alpha}{v}} = K \text{ sau } K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}. \tag{7.7}$$

Înlocuind inversul volumului cu concentrația $c = \frac{1}{v}$, se obține:

$$\boxed{K_d = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}}. \tag{7.8}$$

Înlocuind pe α cu $\Lambda c/\Lambda_c$, ecuația 7.8 devine:

$$\boxed{K_d = \frac{\Lambda_c^2 \cdot c}{\Lambda_\infty(\Lambda_\infty - \Lambda_c)}}. \tag{7.9}$$

Relațiile 7.8 și 7.9 reprezintă *legea diluției* sau *legea lui* O s t w a l d (1853—1932) și arată dependența K_d de α și de concentrație la o temperatură dată, relație care leagă direct constanta de disociere cu conductibilitatea electrică.

Constanta de disociere nu variază, în cazul electroliților slabi, cu concentrația electrolitului, spre deosebire de α care crește cu diluția. În cazul electroliților tari, K_d crește cu concentrația și nu li se aplică legea maselor.

Clasificarea electroliților după α, P_d, K_a este indicată în tabelul 8.3.

7.4. TEORIA ELECTROLIŢILOR TARI

Legea diluţiei nu se aplică disociaţiei electroliţilor tari, ceea ce înseamnă că în soluţiile electroliţilor tari nu se poate vorbi de procese de echilibru, deoarece disociaţia acestora este totală. Electroliţii tari există în soluţie numai sub formă de ioni, ei fiind complet disociaţi la toate concentraţiile.

Faptul că soluţiile electroliţilor tari, la concentraţii finite, conduc mai slab curentul electric decît ar fi de prevăzut dacă toţi ionii ar contribui la transportul curentului, se datoreşte unei interacţiuni între ioni cu formare de *dublete ionice (perechi de ioni)* de tipul $C^+ A^-$, care nu participă la conducerea curentului electric sau *tripleţi ionici*, $C^+ A^- C^+$ sau $A^- C^+ A^-$, care deşi participă la conducerea curentului electric, o parte din ionii din soluţie sînt împiedicaţi sau întîrziaţi în mişcarea lor normală spre electrozi. Cu alte cuvinte la electroliţii tari scade mobilitatea ionilor, ca urmare a unor interacţiuni electrostatice cu ioni de semn contrar.

Din această cauză, se pare că odată cu creşterea concentraţiei electroliţilor tari, scade numărul ionilor din soluţie, iar cînd se măsoară conductibilitatea electrică, se determină numai *gradul aparent de disociere*, deoarece, în realitate, electroliţii tari sînt complet disociaţi la orice concentraţie. De aceea, în locul concentraţiei de echilibru, în cazul electroliţilor slabi, la electroliţii tari figurează *concentraţia efectivă* sau *activitatea*. *Ea reprezintă fracţiunea de ioni eliberaţi din norii ionici respectivi*, adică *concentraţia efectivă a ionilor în soluţie*, se notează cu a şi are o valoare mai mică decît concentraţia c:

$$a < c \text{ sau } a = f \cdot c, \text{ unde } f < 1. \tag{7.10}$$

Factorul f cu care trebuie înmulţită concentraţia reală a unui electrolit pentru a obţine activitatea respectivă se numeşte *coeficient de activitate*. Coeficientul de activitate f depinde de natura ionului, de temperatură, de concentraţie, ca şi de interacţiunea ionului dat cu mediul înconjurător. El tinde spre unitate cînd diluţia creşte, deci pentru $c \to 0$,

$$f \to 1 \text{ şi } a \to c\text{; practic } a = c. \tag{7.11}$$

La diluţii foarte mari, deci, concentraţia în cazul electroliţilor slabi devine identică cu activitatea electroliţilor tari.

8

ACIZI ŞI BAZE

8.1. CARACTERIZARE GENERALĂ

Teoria clasică a acizilor şi bazelor defineşte *acizii* drept *combinaţii ale hidrogenului, care în soluţie apoasă pun în libertate ioni de hidrogen (hidroniu)*, iar *bazele substanţe compuse din cationi şi grupe* OH^-, *care în soluţie apoasă pun în libertate ioni de hidroxid* OH^-.

Brönsted și Lowry (1923) au arătata că dizolvarea unui acid în apă nu este propriu-zis un proces de disociere electrolitică, așa cum admite teoria clasică a lui Arrhenius, ci o reacție care constă în transferul unui proton de la molecula acidului la molecula de apă, cu formarea ionului hidroniu; este o *reacție protolitică* sau *protoliză*.

De asemenea, ionii HSO_4^-, $H_2PO_4^-$, HCO_3^-, NH_4^+ au caracter acid, deoarece în soluție apoasă, ei participă la reacții protolitice, cedînd un proton moleculei de apă:

$$HSO_4^- + H_2O \rightleftarrows SO_4^{2-} + H_3O^+ \quad (8.1) \qquad H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows HPO_4^{2-} + H_3O^+ \quad (8.2)$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows CO_3^{2-} + H_3O^+ \quad (8.3) \qquad NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+ \quad (8.4)$$

Toate substanțele capabile să cedeze protoni altor molecule se numesc acizi. Conform acestei definiții există *acizi fără sarcină* (acizi neutri HCl, HNO_3), *acizi anionici* (reacțiile (8.1), (8.2), (8.3) și *acizi cationici* (reacția (8.4).

După aceiași autori, *toate substanțele capabile să fixeze protoni se numesc baze*. Cu alte cuvinte un *acid* este un *donor de proton*, iar o *bază* un *acceptor de proton*. În mod analog acizilor există: *baze fără sarcină* (baze neutre) (NH_3, $C_6H_5NH_2$), *baze anionice* (OH^-, Cl^-, SO_4^{2-}, $CH_3CO_2^-$), *baze cationice* ($H_2N{-}NH_3^+$). Din reacția de *autoprotoliză* a apei:

$$\underset{\text{Acid}}{H_2O} + \underset{\text{Bază}}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{Acid}}{H_3O^+} + \underset{\text{Bază}}{OH^-} \quad (8.5)$$

se observă că moleculele de apă pot funcționa atît ca acizi cît și ca baze (8.6; 8.7):

$$H_2O \rightleftarrows \underset{\text{Bază}}{HO^-} + \underset{\text{Proton}}{H^+} \quad (8.6) \qquad \underset{\text{Bază + Proton} \rightarrow \text{Acid}}{H_2O + H^+ \rightleftarrows H_3O^+} \quad (8.7$$

Astfel de substanțe care, ca și apa, pot să funcționeze în același timp ca acizi și ca baze, se numesc *amfotere* sau *amfoliți*.

După teoria lui Brönstedt și Lowry, un acid cedînd un proton se transformă în bază:

$$\text{Acid}_1 \rightleftarrows \text{Bază}_1 + H^+ \quad (8.8)$$

iar o bază acceptînd protonul se transformă în acid:

$$\text{Bază}_2 + H^+ \rightleftarrows \text{Acid}_2 \quad (8.9)$$

Cu alte cuvinte, în orice reacție protolitică, acidul se transformă prin pierderea unui proton în baza_1, iar baza_2, prin cîștigarea unui proton, în acid_2.

$$\text{Acid}_1 + \text{Bază}_2 \rightleftarrows \text{Bază}_1 + \text{Acid}_2 \quad (8.10)$$

$$CH_3COOH + NH_3 \rightleftarrows CH_3COO^- + NH_4^+ \quad (8.11)$$

Reacția (8.11) este o *reacție acid-bază*, cu transfer de proton, o *reacție protolitică*, în care (8.10) indică schematic acest transfer.

Acizii și bazele care se pot transforma unul în altul se numesc *conjugați*. Fiecărui acid îi corespunde o *bază conjugată* și fiecărei baze un *acid conjugat*. Din astfel de reacții rezultă *perechi de acid-bază conjugată*.

Echilibrul reacțiilor protolitice este deplasat în sensul cedării protonului, cu atît mai ușor cu cît acidul este mai tare și în sensul acceptării protonului, cu cît baza este mai tare. În tabelul 8.1 se indică unele perechi de acizi-baze conjugate.

Perechi acizi — baze conjugate în soluție apoasă la $t = 20°$ C

pKa	ACID CONJUGAT	Scală	BAZA CONJUGATĂ	pKb
-8,60	$HClO_4$	-9	ClO_4^-	
~ -7,00	HJ HBr HCl		I^- Br^- Cl^-	
-6,20	$CH_3COOH_2^+$	-6	CH_3COOH	
		-3		
0,00	$H_3O^+ = 1$	0	H_2O	14,00
0,66	CCl_3COOH		CCl_3COO^-	13,34
		1		
1,70	HSO_4^-		SO_4^{2-}	12,30
2,12	H_3PO_4	2	$H_2PO_4^-$	11,88
3,14	HF	3	F^-	10 86
4,19	C_6H_5COOH	4	$C_6H_5COO^-$	9,81
4,75	CH_3COOH		CH_3COO^-	9,25
5,20	$C_5H_5NH^+$	5	C_5H_5N	8,80
		6		
7,23	$H_2PO_4^-$	7	HPO_4^{2-}	6,77
7,57	H_2CO_3		HCO_3^-	6,34
		8		
	HClO		ClO^-	
		9		
9,30	NH_4^+		NH_3	4,70
10,00	C_6H_5OH	10	$C_6H_5O^-$	4,00
	HCO_3^-		CO_3^{2-}	3,66
10,34	$C_6H_5NH_3^+$		$C_6H_5NH_2$	3,40
		11		
12,44	HPO_4^{2-}	12	PO_4^{3-}	1.56
		13		
14,00	H_2O	14	OH^-	0,00
		15		
15,90	C_2H_5OH	16	$C_2H_5O^-$	
~ 35	NH_3 ; H_2 ; CH_4		NH_2^- ; H^- ; CH_3^-	

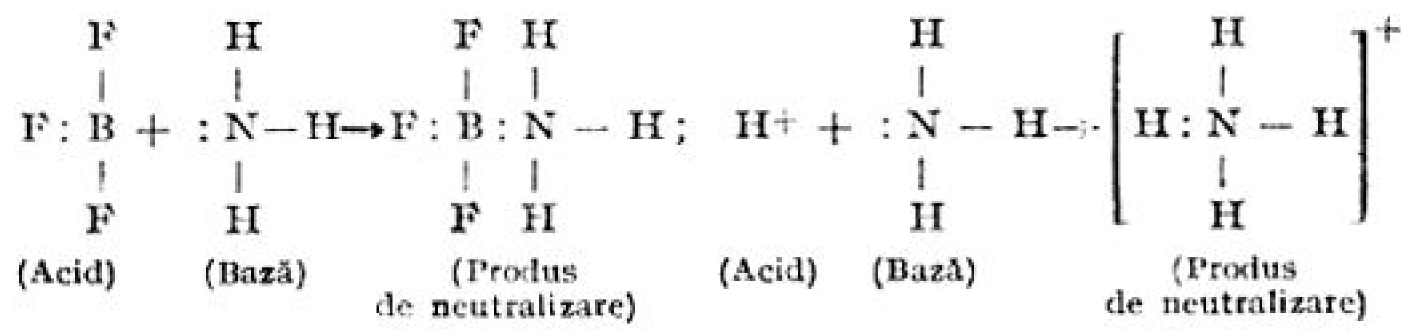
↑ CREȘTE CARACTERUL ACID

↓ CREȘTE CARACTERUL BAZIC

Unele substanțe neprotonice ca $SnCl_4$, $AlCl_3$, BX_3, $FeCl_3$, SbF_5 etc se comportă ca acizi față de baze și indicatori. Astfel o soluție de $SnCl_4$ anhidră, în benzen, virează în galben, culoarea cristal violetului. Comportarea acestor substanțe poate fi explicată cu ajutorul *teoriei lui* Lewis (1923), după care toate *substanțele capabile să accepte o pereche de electroni, sînt acizi*, iar toate *substanțele capabile să cedeze o pereche de electroni sînt baze; acidul este un acceptor, iar baza un donor a unei perechi de electroni.*

După Lewis orice ion sau moleculă cu înveliș electronic incomplet, care poate accepta pentru a-și completa învelișul electronic, o pereche de electroni liberi de la alt ion sau moleculă (bază) formînd o legătură covalentă coordinativă, este un acid.

O reacție de neutralizare este însoțită de formarea unei legături covalente între acid și bază, în care perechea de electroni, care formează legătura este furnizată de bază.



Conform acestei definiții un echilibru acid-bază, poate fi reprezentat prin ecuația:

$$A + B \rightleftarrows A:B$$

Constanta de echilibru a unei reacții acid-bază Lewis este dată de ecuația:

$$\log K = S_A S_B + \sigma_A \sigma_B, \qquad (8.12)$$

unde S_A și S_B constituie o măsură a tăriei *acidului* A, respectiv a *bazei* Lewis B, iar σ_A și σ_B caracterizează „duritatea" celor două specii.

8.2. ACIZI „DURI" ȘI „MOI"

Formarea combinațiilor complexe și tăria legăturii metal-ligand (10.5) poate fi interpretată ca interacțiuni *acid-bază* Lewis, conform *teoriei acizilor „duri"* și *„moi"* a lui Pearson (1963) (Hard and Soft Acids and Bases, *HSAB*).

Caracterul „dur" (tare) este asociat cu potențial de ionizare, electronegativitate și *NO* (sarcină electrică) ridicate, polarizabilitate redusă, oxidabilitate mică, rază ionică mică și tendință accentuată de a forma legături ionice. Ionii metalici din clasa (*a*) ($r < 2{,}8$ Å) sînt acizi duri.

Caracterul „moale" (slab) este asociat cu potențial de ionizare, *NO* (sarcină electrică) mici, polarizabilitate mare, oxidabilitate ușoară, rază mare și tendință accentuată de a forma legături covalente sau legături π. Ionii metalici din clasa (*b*) ($r = 2{,}8 - 3{,}2$ Å) sînt acizi slabi.

Acizii „duri" sau „moi" includ cationi și molecule neutre, iar bazele „dure" sau „moi" anioni sau molecule neutre care corespund caracteristicilor indicate în tabelul 8.2.

Tabelul 8.2

Clasificarea acizilor și bazelor după Pearson

Acizi „duri" ($r < 2,8-3,2$ Å)	*Acizi intermediari* ($r = 2,8-3,2$ Å)	*Acizi „moi"* ($r > 2,8-3,2$ Å)
H^+, Li^+, Na^+, K^+ Be^{2+}, $Be(CH_3)_2$, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} Sc^{3+}, La^{3+}, Ce^{4+}, Gd^{3+}, Lu^{3+}, Th^{4+}, U^{4+} Pu^{4+} Ti^{4+} ,Ir^{4+}, Hf^{4+}, Hf^{4+}, VO^{2+}, Cr^{3+}, Cr^{6+}, MoO^{3+}, Wo^{4+}, Mn^{2+}, Mn^{7+}, Fe^{3+}, Co^{3+},BF_3, BCl_3, $B(OK)_3$, Al^{3+} $Al(CH_3)_3$, $AlCl_3$, AlH_3, Ga^{3+} CO_2, RCO^+, Sn^{4+}, CH_3Sn^{3+}, $(CH_3)_2Sn^{4+}$, RPO_2^+, $ROPO_2^+$, As^{3+} SO_3, RSO_2^+, $ROSO_2^+$ HX, Cl^{3+}, Cl^{7+}, I^{5+}, I^{7+}	Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, U^{2+} Rh^{3+}, Ir^{3+}, Ru^{3+}, Os^{2+}, $B(CH_3)_3$, GaH_3 R_3C^+, $C_6H_5^+$, Sn^{2+}, Pb^{2+} NO^+, Sb^{3+}, SO_2.	Pd^{2+}, Pt^{2+}, Pt^{4+} Cu^+ ; Ag^+, Au^+, Cd^{2+}, Hg^+, Hg^{2+}, CH_3Hg^+, BH_3, $Ga(CH_3)_3$, $GaCl_3$, $GaBr_3$, GaI_3, Te^+, $Te(CH_3)_3$ (Acceptori) : trinitrobenzen, cloracil, chinone, etc. HO^+, Ro^+, RS^+, RSe^+, Te^{4+} Br_2, Br^+, I_2, I^+, CN– O, Cl, Br, I, N Atomi metalici
Baze (linganzi) „dure"	*Baze intermediare*	*Baze (liganzi) „moi"*
NH_3, RNH_2, N_2H_4 H_2O, OH^-, O^{2-}, ROH, RO^-, R_2O CH_3COO^-, CO_3^{2-}, NO_3^-, RO_4^{2-} SO_4^{2-}, ClO_4^-, $F^-(Cl^-)$	$C_6H_5-NH_2$, C_6H_5-N, N_3^-, N_2, NO_2^-, SO_3^{2-} Br.	H^-, R^-, C_2H_4, C_6H_6, CN^-, RCN, CO, SCN^-, R_3P, $(RO)_3P$, R_3As R_2S, RSH, RS^-, $S_2O_3^{2-}$, I^-

Acizii „duri" reacționează de preferință cu baze „dure", iar acizii „moi" cu bazele „moi", cu alte cuvinte interacțiunile dur-dur, respectiv moale-moale, sînt preferențiale. Caracterul „dur", respectiv „moale" al unui acid sau al unei baze poate fi definit prin echilibrele indicate în reacția:

$$BH^+ + CH_3Hg^+ \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} CH_3HgB^+ + H^+$$

O bază dură manifestă afinitate pentru proton (sensul 2) al reacției de mai sus, iar o bază moale, afinitate pentru *acidul* Lewis moale CH_3Hg^+, (sensul 1). Astfel, în competiția între acidul „dur", H^+, și acidul moale, CH_3Hg^+, o bază dură determină reacția 2 (deplasarea echilibrului spre stînga), iar o bază moale reacția 1 (deplasarea echilibrului spre dreapta).

8.3. ACIZI SLABI ȘI BAZE SLABE, ÎN SOLUȚIE APOASĂ

Reacția de disociere a unui acid tare în soluție apoasă este practic complet deplasată spre dreapta, deoarece sînt în totalitate disociați:

$$HA + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^- \tag{8.13}$$

Coeficientul lor de conductibilitate,

$$f_c = \lambda_c/\lambda_\infty$$

prezintă în soluție, valori apropiate de unitate.

Reacția de disociere a unui acid slab, în schimb, este reversibilă, echilibrul (8—14) fiind deplasat mult spre stînga, iar coeficientul de conductibilitate are valori mici.

Gradul de disociere α și produsul de disociere, P_d, al acizilor tari și slabi, se dau în tabelul 8.3.

Tabelul 8.3

Clasificarea electroliților (acizilor și bazelor)

α	P_d	*Acid (bază)*	$K_a(K_b)$	$pK_a(pK_b)$
0,5—1,0	50—100%	Tare	10^n	≤ 0
0,01—0,5	1—50 %	Tările mijlocie	$10^0 - 10^{-4}$	$<0-4$
0,01	1%	Slabă	$10^{-4} - 10^{-14}$	4—14

n — valori pozitive.

8.4. CONSTANTE DE ACIDITATE ALE ACIZILOR SLABI

Aplicînd legea acțiunii maselor reacției (8.14) se poate calcula constanta de echilibru cu ajutorul ecuației:

$$K = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]} \tag{8.14}$$

În cazul soluțiilor diluate, concentrația solventului (apa) poate fi considerată constantă și inclusă în constanta de echilibru, care devine:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]}, \tag{8.15}$$

unde K_a este denumită, în cazul acizilor, *constantă de aciditate (constantă de ionizare)*.

Relația dintre K_a și α (legea diluției este indicată în paragraful (7.3).

Ținînd seama de activitatea ionilor (7.4), ecuația (8.15) se poate scrie și sub forma:

$$K_a = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}}. \tag{8.16}$$

Un acid este cu atît mai puternic (tare) sau mai slab cu cît K_a are o valoare mai mare, respectiv mai mică.

8.5. CONSTANTE DE BAZICITATE

În analogie cu acizii tari, bazele tari (NaOH, KOH, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ etc. sînt electroliţi tari complet disociaţi, atît în stare solidă, cristalizată, în topitură sau în soluţie. În schimb, bazele slabe conţin molecule nedisociate; în soluţie apoasă ele reacţionează cu apa şi formează ionii HO^- şi cationi complecşi, de exemplu:

$$C + H_2O \rightleftarrows CH^+ + HO^-, \tag{8.17}$$

echilibrul reacţiei fiind mult deplasat spre stînga. Expresia corespunzătoare a legii maselor aplicată reacţiei (8.17) este:

$$K_b = \frac{a_{CH^+} \cdot a_{OH^-}}{a_C}, \tag{8.18}$$

în care K_b este *constanta de bazicitate*, iar a_C — activitatea (concentraţia) stoechiometrică totală a bazei C neionizate şi ionizate.

Tăria acizilor şi bazelor în funcţie de K_a respectiv K_b poate fi urmărită în tabelul 8.3.

Tăria unui acid sau a unei baze depinde de natura solventului; deoarece în soluţie apoasă, acizii şi bazele tari reacţionează practic complet cu apa, în astfel de soluţii nu există acizi mai tari decît acidul H_3O^+ (ionul de hidroniu) şi baze mai tari decît ionul hidroxil, HO^-; *apa* exercită un *efect nivelator* asupra acizilor şi bazelor tari.

În solvenţi mai acizi decît apa, de exemplu acidul acetic, acizii apar mai slabi, mai puţin ionizaţi, decît în soluţie apoasă; în *solvenţi mai bazici decît apa* (de ex.: amoniacul lichid), acizii slabi în soluţie apoasă, ca acidul acetic, benzoic etc., sînt complet ionizaţi şi la fel de tari ca HNO_3, HCl etc. Tăria acizilor şi a bazelor depinde deci de aciditatea sau bazicitatea solventului.

8.6. EXPONENŢI DE ACTIVITATE, pH ŞI EXPONENŢI DE ACIDITATE, pK

8.6.1. PRODUSUL IONIC AL APEI

Apa, compus amfiprotic disociază conform următoarei reacţii de echilibru:

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HO^- \tag{8.19}$$

Constanta de aciditate a apei va fi:

$$K = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{HO^-}}{a_{H_2O}}. \tag{8.20}$$

Deoarece echilibrul reacţiei este deplasat mult spre stînga, concentraţia moleculelor de apă nedisociate $[H_2O] = 1000/18 = 55{,}5$ mol/l la 25°C,

rămîne practic constantă şi poate fi inclusă în constanta de aciditate; astfel ecuaţia (8.20) devine:

$$K \cdot a_{H_2O}^{-} = K_w = a_{H_3O^+} \cdot a_{HO^-}. \quad (8.21)$$

Prin urmare, produsul activităţii ionilor de hidroniu şi al ionilor de hidroxid este constant şi K_w este numit *produsul ionic al apei* şi este de 55,5 ori mai mare decît constanta de ionizare a apei. În apa pură activităţile sînt practic egale cu concentraţiile, deci:

$$K_w \simeq [H_3O^+][HO^-] \quad (8.22)$$

şi depind de temperatură:

Temperatură, °C.	0	10	20	25	30	50
$K_w \cdot 10^{-14}$	0,113	0,292	0,681	1,103	1,47	5,47

Deoarece din cauza electroneutralităţii, în apa pură activitatea (concentraţia) ionilor de hidrogen trebuie să fie egală cu cea a ionilor de hidroxid, rezultă:

$$a_{H_3O^+} = a_{HO^-} = \sqrt{K_w} \quad (8.23)$$

sau

$$c_{H_3O^+} = c_{HO^-} = \sqrt{K_w}. \quad (8.24)$$

La temperatura normală, produsul ionic al apei pure, K_w, este de aproximativ $1 \cdot 10^{-14}$, iar activitatea (concentraţia) ionilor de hidrogen, $C_{H_3O^+}$ este 10^{-7} (ioni g/l).

Din ecuaţia (8.24) se poate calcula concentraţia ionilor de hidrogen sau de hidroxid:

$$c_{H^+} = \frac{K_w}{c_{HO^-}} = \frac{10^{-14}}{c_{HO^-}} \quad (8.25)$$

$$c_{HO^-} = \frac{10^{-14}}{c_{H^+}}. \quad (8.26)$$

O soluţie are caracter acid dacă $c_{H^+} > 10^{-7}$, caracter bazic dacă $c_{H^+} < 10^{-7}$ şi caracter neutru dacă $c_{H^+} = 10^{-7}$.

8.6.2. SCARA pH A ACTIVITĂŢII (CONCENTRAŢIEI) IONILOR DE HIDROGEN

Exprimarea concentraţiei ionilor de hidrogen sau hidroxid prin expresii exponenţiale este greoaie în mod practic. De aceea, la propunerea lui Sörensen (1909) s-a admis să se exprime concentraţia (respectiv activitatea) ionilor de hidrogen sau hidroxid prin logaritmul zecimal cu semn schimbat al acestora.

Se numeşte exponent al concentraţiei (activităţii) ionilor de hidroniu sau pH, *logaritmul cu semn schimbat al (concentraţiei) activităţii ionilor de hidroniu din soluţie.*

$$pH = -\log c_{H^+} = \log \frac{1}{c_{H^+}} \quad (8.27)$$

$$\text{sau } pH = -\log a_{H^+}, \quad \text{respectiv } a_{H^+} = 10^{-pH} \quad (8.28)$$

În cazul soluțiilor diluate, activitățile sînt practic egale cu concentrațiile. O soluție este acidă, cînd $pH < 7$.

În mod analog se definește o mărime a concentrației (activității) ionilor hidroxid, pOH. *Se numește exponent al concentrației (activității) ionilor de hidroxid sau pOH, logaritmul cu semn schimbat al concentrației (activității) ionilor de hidroxid din soluție*:

$$p_{OH^-} = -\log c_{HO^-} = \log \frac{1}{c_{OH^-}} \quad (8.29) \qquad \text{sau} \quad p_{OH^-} = -\log a_{HO^-}. \quad (8.30)$$

O soluție este bazică cînd $pH > 7$.

Practic exprimarea acidității și bazicității soluțiilor apoase se face în aceeași scară.

Scriind ecuația (8.22) în formă logaritmică și cu semn schimbat:

$$-\log c_{H^+} - \log c_{HO^-} = -\log K_w \tag{8.31}$$

și ținînd seama că la 25°C, $K_w = 10^{-14}$, se poate scrie:

$$pH + pOH = 14 \text{ sau } pK = 14 - pOH. \tag{8.32}$$

Deoarece o soluție apoasă este neutră, atunci cînd concentrația ionilor de hidroniu și ionilor de hidroxid sînt egale, prin logaritmarea ecuației (8.24) se obține că o soluție apoasă este neutră cînd $pH = 7$. La o scădere a pH unei soluții cu o unitate, concentrația ionilor de H_3O^+ din soluție crește cu factorul 10. În tabelul 8.4 este indicată scara pH a activității (concentrației) ionilor de hidrogen.

Tabelul 8.4

Scara pH a activității (concentrației) ionilor de hidrogen

$[H^+]$	10^0	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
$[HO]^-$	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^{0}
pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
pOH	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
Soluție	←			Acidă			→	Neutră	←		Bazică (alcalină)				→

8.6.3. SCARA pK A ACIZILOR

Constanta de bazicitate, K_b, a unei baze C, care în soluție apoasă disociază conform următoarei reacții:

$$C + HOH \rightleftharpoons CH^+ + HO^- \tag{8.33}$$

este

$$K_b = \frac{a_{CH^+} \cdot a_{HO^-}}{a_C}. \tag{8.34}$$

Constanta de acidiate a acidului conjugat CH^+, care disociază în soluție apoasă conform reacției (8.35), este dată de ecuația (8.36):

$$CH^+ + HOH \rightleftharpoons C + H_3O^+ \tag{8.35}$$

$$K_a = \frac{a_C \cdot a_{H_3O^+}}{a_{CH^+}}. \tag{8.36}$$

Înmulțind ecuațiile (8.34) și (8.36) se obține:

$$K_b = \frac{a_{CH^+} \; a_{HO^-}}{a_C} \cdot \frac{a_C \cdot a_{H_3O^+}}{a_{CH^+}} = a_{H_3O^+} \cdot a_{HO^-} = K_w. \tag{8.37}$$

Pentru un solvent oarecare i, cu produsul ionic K_i se poate scrie următoarea ecuație generală:

$$K_a \cdot K_b = K_i,$$

de unde:

$$K_a = \frac{K_i}{K_b}, \tag{8.38}$$

din care rezultă că *baza conjugată a unui acid tare este slabă și invers.*

Exprimînd constantele de aciditate, bazicitate și autoprotoliză prin exponenții de aciditate, bazicitate și autoprotoliză, se obține:

$$-\log K_a = pK_a; \quad -\log K_b = pK_b \text{ și } -\log K_w = pK_w, \tag{8.37}$$

ecuația (8.37) devine:

$$pK_a + pK_b = pK_w. \tag{8.38}$$

Deoarece la 25°C, pentru apă, $K_w = 14$, tăria unui acid și a bazei lui conjugate se poate exprima prin același exponent de aciditate pK_a.

$$pK_a = 14 - pK_b. \tag{8.39}$$

În funcție de valorile lui K_a și pK_a, respectiv K_b și pK_b, clasificarea acizilor, respectiv a bazelor poate fi urmărită în tabelul 8.3.

8.6.4. FUNCȚIA DE ACIDITATE H_0

Noțiunea de pH, ca și scara de pH sînt valabile numai în soluții apoase diluate. În soluții concentrate, o parte din acidul dizolvat, chiar atunci cînd este un acid tare ca HNO_3, H_2SO_4, HCl, este sub formă nedisociată, de molecule neutre, lucru dovedit, printre altele, prin spectrele lor în infraroșu. Aceste molecule pot ceda protoni unei baze B, cu atît mai bine cu cît B este un acceptor mai bun de protoni (cu cît B este o bază mai tare). Între acidul tare AH și baza B se stabilește echilibrul protolitic:

$$AH + B \rightleftarrows A^- + BH^+ \tag{8.40}$$

Acidul conjugat BH^+ va disocia conform schemei:

$$BH^+ \rightleftharpoons B + H^+ \tag{8.41}$$

cu:

$$K_{BH^+} = \frac{c_B \cdot c_{H^+}}{c_{BH^+}}, \tag{8.42}$$

de unde:

$$c_{H^+} = K_{BH^+} \cdot \frac{c_{BH^+}}{c_B} = h_0. \tag{8.43}$$

După H a m m e t t (1934), dacă B este în concentrație mică, se definește drept funcție de aciditate, mărimea:

$$H_0 = -\log h_0 = pK_{BH^+} - \log \frac{c_{BH^+}}{c_B}, \tag{8.44}$$

ca o măsură a capacității unui acid în soluție concentrată, de a ceda direct protonul unei baze.

În soluție diluată însă, $K_{BH^+} = \frac{c_B \cdot c_{H^+}}{c_{BH^+}}$,

astfel că: $H_0 = -\log c_{H^+} = pH$, devine identic cu pH-ul.
Pentru a determina H_0 e suficient să se cunoască K_{BH^+} și să se determine valoarea raportului $\frac{c_{BH^+}}{c_B}$, ceea ce se poate face spectrofotometric.

Valorile H_0 au fost determinate pentru diverși acizi în soluții apoase și în alți solvenți, la concentrații variind între 1 M și acidul respectiv pur, și se află în tabele.

8.7. CLASIFICAREA ACIZILOR ȘI BAZELOR

În funcție de gradul de disociere α, produsul de disociere P_d și constanta de disociere (aciditate, K_a sau de bazicitate, K_b), acizii și bazele se clasifică în *acizi (baze) tari, de tărie mijlocie și slabi* (v. tab. 8.3).

În funcție de prezența sau absența oxigenului în molecula acizilor, ei se împart în *hidracizi* și *oxoacizi*, iar în funcție de solubilitate, bazele se clasifică în *baze solubile* ($NaOH$, KOH, NH_4OH) și *baze insolubile* (hidroxizii metalelor tranziționale și reprezentative din grupele III, IV. și V, *a*).

În funcție de numărul atomilor de hidrogen ionizabili, acizii se împart în: *monoprotici* (HX, HNO_3), *diprotici* (H_2S, H_2SO_4), *triprotici* (H_3PO_4, H_3AsO_4) sau *poliprotici* ($H_4P_2O_7$ etc.).

8.7.1. HIDRACIZII

Hidracizii sînt compuși binari hidrogenați ai nemetalelor din grupele VII și VI, *a*, precum și acidul azothidric HN_3 (în chimia azotului).

Au formula generală H_mE_n, cu atomii de hidrogen, direct legați de nemetal; sînt substanțe gazoase, covalente polare, cu *pt* și *pf* scăzute, care cresc în grupă și în perioadă cu creșterea lui Z, exceptînd HF cu *pt* și *pf* mult mai ridicate față de ceilalți hidracizi din grupă, datorită asocierii moleculelor prin legături de hidrogen.

În soluție apoasă, hidroacizii disociază punînd în libertate protoni, tendință care depinde de electronegativitatea și raza atomică a nemetalului.

Deoarece în grupe, electronegativitatea scade, iar raza atomică crește cu creșterea lui Z, caracterul acid al hidracizilor crește în grupă, iar caracterul ionic al legăturii, hidrogen-nemetal, scade în același sens. În perioade, caracterul acid al hidracizilor crește cu Z, odată cu creșterea caracterului ionic al legăturii H-nemetal, deoarece electronegativitatea nemetalului crește cu Z.

Din punct de vedere chimic hidracizii halogenilor sînt monoprotici tari, cu excepţia HF, acid de tărie mijlocie, iar hidracizii nemetalelor din grupa VI, *a* sînt diprotici slabi, cu excepţia H_2Te, tare şi au caracter reducător. Ca acizi mono sau diprotici, ei reacţionează cu metale, oxizi metalici, baze şi săruri.

8.7.2 .OXOACIZII

Oxoacizii sînt substanţe oxigenate compuse în care protonii sînt legaţi de atomul central E prin intermediul atomilor de oxigen E—O—H. Au formula generală $EO_m(OH)_n$ şi se clasifică în: oxoacizi simpli, polioxoacizi (poliacizi) şi peroxoacizi,

8.7.2.1 OXOACIZII SIMPLI

Oxoacizii simpli conţin în moleculă un singur atom central E şi au formula generală H_nEO_m. Dacă $m = n$, formula generală devine H_nEO_n, *cazul hidroxiacizilor* H_3BO_3, H_6TeO_6, H_4SiO_4, iar dacă $n \neq m$, formula generală devine $EO_m(OH)_n$.

Oxoacizi formează borul în grupa III, *a* şi elementele din grupele IV-VII *a* şi *b*, precum şi Fe(VI), Ru şi Os (VI, VIII).

Numărul de coordinaţie, NC, al oxoacizilor variază de la 1—6 şi depinde de poziţia lui E în sistemul periodic.

NC = 3 se întîlneşte la elementele din perioada a 2-a (B,C,N) cu tendinţă mare de a forma legături π (*pp*).

NC = 4 la elementele din perioada a 3-a şi a 4-a (Si, Ge, P, As, S, Se, Cl).

NC = 6 la elementele din celelalte perioade.

În soluţie apoasă, oxoacizii disociază conform ecuaţiei:

$$(HO)_nEO_m \rightleftarrows H^+ + (HO)_{n-1}EO^-_{m+1} \rightleftarrows H^+ + (HO)_{n-2}EO^{2-}_{m+2} \quad (8.45)$$

Constantele de disociere K_{a_1} şi K_{a_2} şi pK_{a_1} şi pK_{a_2} ale oxoacizilor sînt definite prin relaţiile:

$$K_{a_1} = \frac{[H^+][(HO)_{n-1}EO^-_{m+1}]}{[(HO)_nEO_m]} \quad \text{şi } pK_{a_1} = -\log K_{a_1}, \quad (8.46)$$

$$K_{a_2} = \frac{[H^+][(HO)_{n-2}EO^{2-}_{m+2}]}{[(HO)_{n-1}EO^-_{m+1}]} \quad \text{şi } pK_{a_2} = -\log K_{a_2}. \quad (8.47)$$

După P a u l i n g în oxoacizii de tipul $EO_m(OH)_n$, la fiecare creştere, sau scăderea lui *m* cu o unitate, constanta de disociere a acidului creşte sau scade de aproximativ 100 000 de ori, adică cu 10^5. Astfel, pentru $m = 0$, acidul este slab şi are $K_{a_1} \simeq 10^{-7}$ şi $pK_a \simeq 7$; $m = 1$, acidul este de tărie mijlocie şi are $K_{a_1} \simeq 10^{-2}$ şi $pK_a \simeq 2$; $m = 2$, acidul este tare şi are $K_{a_1} \simeq$ $\simeq 10^3$, iar $pK_{a_1} \simeq -3$; $m = 3$, acidul este foarte tare şi are $K_{a_1} \simeq 10^8$, iar $pK_{a_1} \simeq -8$.

Se observă că diferenţa dintre pK_a-urile succesive ale acestor acizi este de 5 unităţi (tabelul 8.5).

Tabelul 8.5

Valorile pK_a ale unor oxoacizi

Formulă generală	*Acid*	pK_{a_1}	pK_{a_2}	*Formulă generală*	*Acid*	pK_{a_1}	pK_{a_2}
$E(OH)_n$	$ClOH$	7,5		$EO_2(OH)_n$	$SO_2(OH)_2$	−3,0	1,92
$m=0$	$BrOH$	8,7		$m=2$	$SeO_2(OH)_2$	−3,0	2,05
	IOH	11,0			$IO_2(OH)$	0,8	
	$As(OH)_3$	9,2	12,0		$ClO_2(OH)$	−1	
	$Ge(OH)_4$	8,6	13,0		$NO_2(OH)$	−1,4	
	$Te(OH)_6$	8,8	11,2				
	$B(OH)_3$	9,2					
$EO(OH)_n$	$PO(OH)_3$	2,12	7,2*	$EO_3(OH)_n$	$ClO_3(OH)$	−10	
$m=1$	$HPO(OH)$	2,8		$m=3$	$MnO_3(OH)$	0	
	$H_2PO(OH)$	2,0					
	$AsO(OH)_3$	2,3	6,9**				
	$SO(OH)_2$	1,9	7,75				
	$SeO(OH)_2$	2,57	7,60				
	$TeO(OH)_2$	2,7					
	$ClO(OH)$	1,94					
	$IO(OH)_5$	3,29	6,5				
	$CO(OH)_2$	6,38	10,3				

* $pK_3 = 13$; **$pK_3 = 12,5$.

Tăria oxoacizilor creşte cu electronegativitatea, *NO* şi cu scăderea razei atomului central E, iar tendinţa lor de condensare şi stabilitatea poliacizilor formaţi variază invers cu *tăria lor*.

creşte tendinţa de condensare şi
←——————————————
stabilitatea poliacizilor formaţi

H_3BO_3, H_4SiO_4, H_3PO_4, H_2SO_4, $HClO_4$

creşte caracterul acid
——————————————→
scade tendinţa de condensare.

aciditatea creşte.
——————————————→

$2H_4SiO_4 - H_2O - H_6Si_2O_7$ acidul disilicic

$nH_4SiO_4 - nH_2O - (H_2SiO_3)_n$ acidul metasilicic $n > 3$

$4H_3BO_3 - 5H_2O - H_2B_4O_7$ acidul tetraboric

$nH_3BO_3 - nH_2O - (HBO_2)_n$ acidul metaboric

$2H_3PO_4 - H_2O - H_4P_2O_7$ acidul difosforic

$nH_3PO_4 - nH_2O - (HPO_3)_n$ acidul metafosforic $n \geq 3$

$2H_2SO_4 - H_2O - H_2S_2O_7$ acidul disulfuric

creşte $\downarrow$
creşte

creşte
——————————————→
stabilitatea

Fig. 8.1. Tendinţa de condensare a oxoacizilor.

Structura spaţială a unor oxoanioni este indicată în tabelul 8.6.

Tabelul 8.6

Structura spațială a unor oxoanioni

Tip	*Configurație*	*Exemple*
EO^{m-}	Liniară	ClO^-, O_2^{2-}, O_2^-
EO_2^{m-}	Triunghiulară	NO_2^-, ClO_2^-
EO_3^{m-}	Planară	BO_3^{3-}, CO_3^{2-}, NO_3^-,
	Piramidală	ClO_3^-, BrO_3^-, Io_3^-, IO_3^-, SO_3^{2-}
EO_4^{m-}	Tetraedrică	SiO_4^{4-}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, ClO_4^-, IO_4^-, VO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, MnO_4^{2-}, AsO_4^{3-}, SeO_4^{2-}, BF_4^-
	Tetraedru Deformat	HPO_3^{2-}, $H_2PO_2^-$
EO_2^{m-}	Octaedru	$[Sn(OH)_6]^{2-}$, $[Sb(OH)_6]^-$, $[TeO_6]^{6-}$, IO_6^{5-};

8.7.2.2. POLIOXOACIZI (POLIACIZI)

Oxoacizii slabi ca H_3BO_3, H_4SiO_4, H_6TeO_6, sau de tărie mijlocie ca H_2SO_3, H_3PO_4, H_3VO_4 etc. au o tendință accentuată de a se condensa eliminînd apă și formînd *piro* sau *poliacizi*, mai tari și mai stabili comparativ cu monoacizii corespunzători. Poliacizii borului, siliciului și fosforului sînt de tipul $H_{n-2}B_nO_{2n-1}$ (18.5.2), respectiv $H_{2n+2}Si_nO_{3n+1}$ (și $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ (16.9.8).

Tot în grupa poliacizilor pot fi înglobați *izopoliacizii* și *heteropoliacizii*. Astfel, anionii unor oxacizi ca GeO_3^{2-}, TeO_4^{2-}, VO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-} și alții, sub acțiunea acizilor suferă o condensare intermoleculară și se transformă în polianioni. În cazul condensării radicalilor acizi de același tip rezultă *izopolianioni*, iar în cazul condensării de radicali acizi diferiți, rezultă *heteropolianioni*. Izo- sau heteropolianionilor le corespund *izopoliacizii* și *heteropoliacizii* și sărurile respective.

Izopolianionii se pot obține prin acțiunea anhidridelor GeO_2, V_2O_5, CrO_3, MoO_3, WO_3 etc. în soluțiile sărurilor oxoacizilor respectivi, sau prin acidularea treptată a oxosărurilor simple Na_3VO_4, Na_2WO_4, Na_2MoO_4 etc. cu acizi tari (H_2SO_4, $HClO_4$ etc.). Așa de exemplu, prin acidularea soluțiilor apoase ale vanadaților VO_4^{3-} sau molibdaților MoO_4^{2-} se obțin, prin condensare, izopolianioni de tipul: $V_2O_7^{4-}$, $V_4O_{12}^{4-}$, $V_{10}O_{28}^{6-}$, $HV_{10}O_{28}^{5-}$, $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ sau $Mo_4O_{13}^{2-}$, $Mo_6O_{21}^{6-}$, $HMo_6O_{21}^{4-}$, $H_3Mo_6O_{21}^{3-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$, $HMo_7O_{24}^{5-}$, $Mo_8O_{26}^{4-}$, $H_2Mo_8O_{26}^{2-}$, $H_2Mo_{12}O_{20}^{6-}$ etc.

Prin acidularea soluțiilor oxoanionilor unor metale grele VO_4^{3-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-} etc. în prezența oxoanionilor P(V), As(V), Si(IV), Ge(IV), Sn(IV), Ti(IV), Zr(IV), Bi(III), Fe(IV), I(VII) sau a ionilor Ce^{3+}, Th^{4+}, Co^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Rh^{3+}, Co^{2+}, Mn^{2+} etc., în proporții bine definite, are loc,

în urma unui proces de condensare, formarea *heteropolianionilor* de tipul 1 :12 ; 1 :11 ; 1 :10 ; 1 :9 ; 1 :6 etc. (tabelul 8.7), ca de exemplu :

$$12(NH_4)_2MoO_4 + H_3PO_4 + 21HNO_3 \rightarrow (NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6] + $$
$$+ 21NH_4NO_3 + 10\,H_2O$$

$$12(NH_4)_2WO_4 + Na_2SiO_3 + 21HNO_3 \rightarrow (NH_4)_5H_3[Si(W_2O_7)_6 + 19NH_4NO_3 +$$
$$+ 2NaNO_3 + 9H_2O.$$

Tabelul 8.7

Heteropolicombinațiile Mo(VI)

Raport heteroatom Mo.	*Heteroatomul*	*Formula*
1 : 12	*Seria A:* P(V), As(V), Si(IV), Ge(IV), Sn(IV), Ti(IV), Zr(IV) *Seria B:* Ge(IV), Th(IV), Sn(IV)	$[E^{n+}(Mo_{12}O_{40})]^{(8-n)-}$ $[E^{n+}(MO_{12}O_{42})]^{(12-n)-}$
1 : 11	P(V), As(V), Se(IV)	$[E^{n+}(Mo_{11}O_{39})]^{(12-n)-}$
1 : 10	P(V), As(V), Pt(IV)	$[E^{n+}(Mo_{10}O_x)]^{(2x-60-n)}$
1 : 9	Mn(IV), Ni(IV)	$[E^{n+}(Mo_9O_{32})]^{(10-n)-}$
1 : 6	Fe(IV), J(VII) Co^{3+}, Al^{3-}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Rh^{3+} Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+} Cu^{2+}, Si^{4+}, P^{3+} As^{3+}	$[E^{n+}(Mo_6O_{24})]^{(12-n)-}$ $[E_2^{3+}(Mo_{12}O_{42})]^{6-}$ $[E^{n+}(Mo_6O_x)]^{(2x-36-n)-}$

Heteropoliacizii și sărurile lor sînt substanțe solide cristalizate cu 5 — 28 H_2O, solubile în apă și solvenți oxigenați. Sînt acizi cu $K_a = 10^{-1} - 10^{-3}$; în soluție apoasă disociază un număr mai mare de ioni H^+, cu o constantă de disociere aproape identică (*disociere unică*) De exemplu :

$$H_3[P(Mo_{12}O_{40})] + 3H_2O \rightleftarrows [P(Mo_{12}O_{40})]^{3-} + 3H_3O^+$$

$$H_4[Si(W_{12}O_{40})] + 4H_2O \rightleftarrows [Si(W_{12}O_{40})]^{4-} + 4H_3O^+$$

Formează săruri greu solubile cu ionii Ag^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, NH_4^+, Ba^{2+}, Pb^{2+}, cu alcaloizii și bazele organice R_4N^+, R_4As^+, R_4Sb^+.

Unii heteropoliacizi au caracter oxidant și de schimbători de ioni.

Se cunosc și *heteropoliacizi* și *heteropolicombinații mixte*, care includ în sfera de coordonare, două feluri de atomi metalici diferiți. Ele derivă din

seria 1: 12-a heteropoliacizilor, în care unul sau mai mulţi atomi ale Mo sau W au fost înlocuiţi cu atomi a altor metale, de exemplu:

$$H_4[P(Mo_{11}VO_{40}]; H_5[PMo_{10}V_2O_{40}].$$

8.7.2.3. PEROXOACIZII

Peroxoacizii sînt oxoacizi, care conţin în molecula lor una sau mai multe grupări peroxidice O_2^{2-} sau $[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}} - \ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:]^{2-}$ (15.3.3; 27.2.6). Exceptînd caracterul lor de acizi protici, au un caracter oxidant puternic; spre deosebire de peroxizi nu au caracter reducător.

9

REACŢII CHIMICE

9.1. REACŢII CHIMICE ŞI MECANISMUL LOR

O reacţie chimică între reactanţi se produce cînd moleculele lor se ciocnesc şi au o anumită energie, care concentrîndu-se pe anumite legături chimice le pot rupe, apoi se refac alte legături, regăsite în produşii de reacţie.

În condiţii obişnuite, multe substanţe opun o rezistenţă transformărilor chimice posibile, adică manifestă o *inerţie chimică*. Scoaterea din starea de inerţie chimică se face dînd moleculelor energie din exterior, aducîndu-le în stare activată. Această energie, numită *de activare*, poate fi dată moleculelor prin diverse modalităţi, de exemplu, prin ridicarea temperaturii sau prin prezenţa unor substanţe numite catalizatori, care în mod aparent nu participă la reacţie, dar micşorează energia de activare a moleculelor, facilitînd astfel desfăşurarea reacţiilor chimice termodinamic posibile.

După cantitatea de substanţă transformată în unitatea de timp, numită *viteză de reacţie*, reacţiile se clasifică în *lente şi rapide*. Viteza de reacţie este în fiecare moment proporţională cu concentraţia reactanţilor.

De exemplu, pentru o reacţie oarecare:

$$A + B = P.$$

$$v = k \cdot c_A \cdot c_B,$$

unde k este *constanta de viteză* sau *viteză specifică*, iar suma exponenţilor concentraţiilor din expresia vitezei de reacţie se numeşte *ordin cinetic de reacţie*. După ordinul lor, reacţiile pot fi de ordin 1,2,3 sau chiar zero, respectiv fracţionar. După numărul moleculelor (*molecularitate*) participante la procesul elementar al reacţiei, reacţiile pot fi *monomoleculare sau polimoleculare*.

9.2. REACȚII COMPLETE ȘI DE ECHILIBRU. LEGEA ACȚIUNII MASELOR

Reacțiile în care reactanții se transformă complet în produși sînt *reacții complete sau totale* avînd un factor de conversie de 100%. Cele mai multe reacții, după ce au fost inițiate continuă cîteva timp, apoi se opresc înainte ca reactanții să fie transformați integral în produși, avînd un factor de conversie mai mică decît 100%. Astfel de reacții sînt limitate de procesul opus, de transformare a produșilor în reactanți, conducînd la o stare de echilibru și se numesc *reacții reversibile*. Ele sînt guvernate de legea echilibrelor chimice sau legea acțiunii maselor (Guldberg și Waage, 1864).

9.3. CLASIFICAREA REACȚIILOR CHIMICE

Reacțiile din chimia anorganică pot fi principial clasificate în două mari categorii: reacții în care *NO* al elementelor nu se schimbă (*reacții de neutralizare, de hidroliză, de precipitare*) și reacții în care *NO* al elementelor se schimbă (*reacții oxido-reducătoare*).

9.3.1. REACȚII DE NEUTRALIZARE ȘI DE HIDROLIZĂ

Reacțiile dintre acizi și baze se numesc de *neutralizare* și conduc la săruri și apă:

$$AH + COH \underset{\text{Hidroliză}}{\overset{\text{Neutralizare}}{\rightleftharpoons}} AC + H_2O \qquad (9.1)$$

$$\text{Acid} + \text{bază} \rightleftharpoons \text{Sare} + \text{Apă}$$

Dacă acidul și baza sînt tari atunci reacția este *totală*, iar dacă sînt slabi, ambii sau numai unul din ei, reacția este limitată de reacția opusă, numită de *hidroliză*. Ținînd cont de disocierea partenerilor se poate scrie:

$$(A^- + H^+) + (C^+ + OH^-) \rightleftharpoons (A^- + C^+) + H_2O \qquad (9.2)$$

apa fiind practic nedisociată. Prin reducerea termenilor asemenea rezultă că neutralizarea este reacția ionilor apei:

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O \qquad (9.3)$$

(reacția este completă în măsura în care apa este nedisociată) Căldura ce se degajă în reacția de neutralizare se numește *căldură (entalpie) de neutralizare* și valorează —13,7 kcal/echivalent acid tare sau bază tare și este independentă de natura anionului acidului sau cationului bazei. Pentru acizi slabi și baze slabe ea este mai mică. Ținînd cont de faptul că protonul este hidratat (ion oxoniu sau hidroniu), se mai poate scrie:

$$H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons 2H_2O \qquad (9.4)$$

În cazul sărurilor provenite de la parteneri slabi (unul sau ambii) se produce reacția partenerului slab cu apa, reacție numită de *hidroliză*.

9.3.1.1. HIDROLIZA SĂRURILOR PROVENITE DE LA UN ACID SLAB ȘI O BAZĂ TARE

În acest caz partenerul ce provine de la partea slabă (avînd caracter de bază), reacționează cu protonul apei și reface acidul slab (conjugat), puțin disociat, astfel că reacția soluției va fi alcalină ($pH > 7$):

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons AH + OH^- \tag{9.5}$$

De exemplu, hidroliza sulfurii de sodiu:

$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$$

Baza 1 + Acidul 2 $\rightleftarrows$ Acidul 1 + Baza 2

S^{2-} fiind o bază tare, conjugata sa HS^- este un acid slab; H_2O este un acid slab, conjugata sa OH^- este o bază tare.

Constanta de echilibru a reacției (9.5) numită *constantă de hidroliză* K_h este:

$$K_h = \frac{[AH][OH^-]}{[A^-]} = \frac{[AH][OH^-][H^+]}{[A^-]\,[H^+]} = \frac{K_w}{K_a}, \tag{9.6}$$

unde: K_w este constanta de disociere a apei; K_a — constanta de disociere a acidului AH.

Deci constanta de hidroliză este cu atît mai mare (hidroliza cu atît mai avansată) cu cît K_a este mai mică, deci cu cît acidul AH este mai slab; ea crește cu temperatura, deoarece K_w crește cu temperatura.

Toate sărurile solubile provenite din acizi slabi cu baze tari: sulfuri, cianuri, carbonați, fosfați, silicați, acetați, borați etc. ale metalelor alcaline hidrolizează, cu reacție alcalină.

9.3.1.2. HIDROLIZA SĂRURILOR PROVENITE DE LA ACIZI TARI CU BAZE SLABE

În acest caz cationul C^+ reacționează cu OH^- din apă reformînd baza slabă COH, astfel că reacția va fi acidă ($pH < 7$):

$$C^+ + H_2O \rightleftharpoons COH + H^+ \tag{9.7}$$

cu constanta de hidroliză, K_h:

$$K_h = \frac{[COH][H^+]}{[C^+]} = \frac{[COH][H^+][OH^-]}{[C^+][OH^-]} = \frac{K_w}{K_b}, \tag{9.8}$$

K_b fiind constanta de disociere a bazei slabe COH.

Un exemplu este cel al sărurilor de aluminiu:

$$Al^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)^{2+} + H^+ \tag{9.9}$$

Similar cu sărurile de aluminiu se comportă toate sărurile solubile ale acizilor tari cu baze slabe ca: halogenuri, azotați, clorați, perclorați, sulfați ai metalelor din grupele III, IV, V și tranziționale ai căror hidroxizi sînt baze slabe.

9.3.1.3. HIDROLIZA SĂRURILOR PROVENITE DIN ACIZI SLABI ȘI BAZE SLABE

În acest caz ambii parteneri reacționează cu ionii apei, refăcînd acidul și baza respective, slabe:

$$(A^- + C^+) + H_2O \rightleftharpoons AH + COH \tag{9.10}$$

cu:

$$K_h = \frac{[AH][COH]}{[A^-][C^+]} = \frac{[AH][COH][H^+][OH^-]}{[A^-][C^+][H^+][OH^-]} = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}, \tag{9.11}$$

adică hidroliza este cu atît mai avansată cu cît acidul și respectiv baza de la care provine sarea, sînt mai slabi. Un exemplu este cel al acetatului de amoniu:

$$(NH_4^+ + CH_3COO^-) + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + CH_3COOH \tag{9.12}$$

cu reacție neutră ($pH = 7$), deoarece partenerii formați au K_a și K_b foarte apropiate. În cazul în care K_a a acidului slab și K_b a bazei slabe din care este formată sarea sînt diferite, soluția sării poate avea o reacție slab acidă ($K_a > K_b$) sau slab bazică ($K_a < K_b$).

Cînd produșii de hidroliză sînt foarte slabi, volatili sau greu solubili, echilibrele se deplasează în sensul formării lor și reacția de hidroliză devine totală. De exemplu, hidroliza Al_2S_3, Cr_2S_3 etc.:

$$(2Al^{3+} + 3S^{2-}) + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2S \tag{9.13}$$

Sărurile formate din acizi tari și baze tari nu hidrolizează, iar soluțiile lor apoase au o reacție neutră, $pH = 7$; în aceste cazuri, concentrația ionilor H_3O^+ și HO^- din apa pură, nu se modifică.

9.3.1.4. HIDROLIZA SĂRURILOR ACIDE

La dizolvarea sărurilor acide sînt posibile două fenomene, care se produc concomitent; reacția de disociere și reacția de hidroliză. Dacă tendința de ionizare (disociere) a anionului acid este mai puternică decît tendința lui de hidroliză, soluție sării va avea o reacție acidă și invers. De exemplu, la dizolvarea carbonatului de monohidrogen sodiu, pot avea loc două reacții:

$$CO_3H^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-} \tag{9.14}$$

$$CO_3H^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + HO^- \tag{9.15}$$

Deoarece reacția de hidroliză a anionului HCO_3^- (9.15) este mai puternică decît cea de ionizare (9.14), soluția de $NaHCO_3$ are un caracter slab, dar net alcalin.

În cazul dizolvării sulfitului de monohidrogen de sodiu, soluția respectivă are un caracter slab, dar net acid, din cauză că tendința de ionizare a anionului SO_3H^- (9.16) este mai puternică decît tendința lui de hidroliză (9.17):

$$HSO_3^- \rightleftarrows H^+ + SO_3^{2-} \tag{9.16}$$

$$HSO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3 + HO^- \tag{9.17}$$

Fenomenele sînt analoage în cazul sărurilor provenite de la triacizi etc, de exemplu, în cazul sărurilor de sodiu ale acidului fosforic. Fosfatul monosodic NaH_2PO_4 are în soluție apoasă un caracter net acid, deoarece tendința de disociere a anionului $H_2PO_3^-$ (9.18) este mai puternică decît cea de hidroliză (9.19):

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-} \tag{9.18}$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3PO_4 + HO^- \tag{9.19}$$

La fosfatul disodic și trisodic predomină tendința de hidroliză a ionului HPO_4^{2-} și PO_4^{3-} față de cea de ionizare, din care cauză soluțiile lor apoase au un caracter alcalin:

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows H_2PO_4^- + HO^-; \quad PO_4^{3-} + H_2O \rightleftarrows HPO_4^{2-} + HO^- \tag{9.20}$$

Sărurile poliacizilor slabi cu baze slabe $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_2S$ hidrolizează la fel ca și sărurile de sodiu corespunzătoare, soluțiile lor au un caracter alcalin mai slab, treapta a doua de hidroliză fiind mai pronunțată decît în cazul sărurilor de sodiu corespunzătoare.

9.3.1.5. GRAD ȘI CONSTANTĂ DE HIDROLIZĂ

Reacțiile de hidroliză fiind reversibile (de echilibru), gradul lor de avansare (conversie) se poate aprecia prin *gradul de hidroliză x*, definit similar cu gradul de disociere α, adică *raportul* dintre *numărul de molecule hidrolizate* și *numărul total de molecule dizolvate*. Dacă x este gradul de hidroliză a unei sări AC a cărei concentrație este c moli/l, atunci la echilibru se poate scrie pentru constanta de hidroliză relația:

$$K_h = \frac{x^2c}{1 - x}$$

sau: $K_h - K_hx - x^2c = 0$,

respectiv: $cx^2 + K_h \cdot x - K_h = 0$,

de unde:

$$x = -\frac{K_h}{2} \pm \sqrt{\frac{K_h}{4} + K_h \cdot c}. \tag{9.21}$$

În relația 9.21, semnificație are numai termenul cu semnul plus. Deoarece K_h este mic (hidroliză puțin avansată) se poate face aproximarea:

$$x \simeq \sqrt{K_h \cdot c}, \tag{9.22}$$

relație asemănătoare celei de calcul a concentrației ionilor de $[H^+]$ din soluția unui acid slab de concentrație c și constantă de disociere K_a:

$$[H^+] \simeq \sqrt{K_a \cdot c} \tag{9.23}$$

și respectiv:

$$pH \cong \frac{1}{2}\, pK_a - \frac{1}{2}\log c. \tag{9.24}$$

9.4. REACȚII DE PRECIPITARE

Reacțiile chimice din care iau naștere substanțe greu solubile, care depun (precipită) în soluție, se numesc *reacții de precipitare*. Substanța greu solubilă formată se numește *precipitat;* el se găsește în echilibru cu partea dizolvată și cu cea disociată a sării greu solubile (9.25):

$$\underset{\text{(Solid)}}{AgCl} \rightleftarrows \underset{\text{(Dizolvat)}}{AgCl} \rightleftarrows \underset{\text{(Disociat)}}{Ag^+ + Cl^-} \tag{9.25}$$

Între ioni și molecula nedisociată se stabilește echilibrul:

$$AgCl \rightleftarrows Ag^+ + Cl^- \tag{9.26}$$

Concentrațiile de echilibru sînt, evident, foarte mici, și anume cu atît mai mici cu cît substanța este mai puțin solubilă.

Aplicînd legea maselor reacției de disociere, se obține:

$$\frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl]} = K. \tag{9.27}$$

Deoarece soluția este saturată și între porțiunea nedisociată și precipitat se stabilește echilibrul de solvire, concentrația părții nedisociate AgCl este constantă. Se poate deci scrie:

$$[Ag^+][Cl^-] = K_{(AgCl)} = P_s = 1{,}7 \cdot 10^{-10}, \tag{9.28}$$

expresie a legii maselor pentru substanțele greu solubile.

P_s este valoarea produsului dintre concentrațiile ionilor care rezultă din disocierea părții dizolvate a substanțelor greu solubile (AgCl) aflate în soluția saturată și este numit *produs de solubilitate*. Valoarea produsului de solubilitate este cu atît mai mică, cu cît precipitatul este mai puțin solubil. Ea este o caracteristică a reacțiilor de precipitare, cu ajutorul căruia se poate explica formarea sau dizolvarea precipitatelor, în funcție de condițiile reacțiilor chimice. Produsul de solubilitate se poate calcula cu ajutorul ecuației:

$$P_s = S^2, \tag{9.29}$$

în cazul sărurilor greu solubile de tipul CA;

$$P_s = 4S^3, \tag{9.30}$$

(în cazul sărurilor greu solubile de tipul C_2A sau CA_2 și

$$P_s = m^m n^n \cdot S^{m+n}, \tag{9.31}$$

pentru sărurile greu solubile de tipul C_mA_n,
unde S este solubilitatea în moli/l, iar m și n — numărul cationilor, respectiv al anionilor din soluția sării greu solubile.

Din (9.31) se poate calcula solubilitatea cu ajutorul relației:

$$\boxed{S = \sqrt[m+n]{\frac{P_s}{m^m \cdot n^n}}}. \tag{9.32}$$

Formarea precipitatelor are loc în mod analog cu aceea a cristalelor și este însoțită de fenomene secundare, coprecipitare, adsorbție.

Solubilitatea unui electrolit puțin solubil se micșorează prin adăugarea unui electrolit, care conține același ion.

Așa, de exemplu, dacă se adaugă unei soluții saturate de AgCl o cantitate mică de soluție, care să conțină ioni comuni (HCl, NaCl), atunci în soluție crește concentrația ionului Cl^-, dar deoarece produsul de solubilitate rămîne constant, scade concentrația ionilor de Ag^+ din soluție, adică are loc reacția:

$$(Ag^+ + Cl^-) = AgCl$$

care va continua pînă ce P_s devine egal cu $1,7 \cdot 10^{-10}$. Prin urmare, solubilitatea unui electrolit este mai mică într-o soluție care conține un ion comun decît în apă, cu excepția formării de ioni complecși. Pentru a precipita complet ionii clorură din soluție, trebuie să se adauge un exces de ioni de argint; prin urmare prin introducerea unei sări cu ioni comuni în soluția saturată a unui electrolit greu solubil, solubilitatea electrolitului greu solubil scade.

Dacă concentrația ionilor din soluție este mai mare decît produsul de solubilitate, în cazul AgCl:

$$[Ag^+][Cl^-] > P_s > 1,7 \cdot 10^{-7} \tag{9.33}$$

atunci precipită AgCl. Dacă însă produsul concentrației ionilor soluției devine mai mic decît produsul de solubilitate, adică:

$$[Ag^+][Cl^-] < P_s < 1,7 \cdot 10^{-10}, \tag{9.34}$$

atunci precipitatul se dizolvă.

În funcție de valoarea P_s, sărurile se împart în: *greu solubile* cu $P_s \leqslant 10^{-4}$ moli/l, cu *solubilitate medie* $P_s \leqslant 10^{-1}$ mol/l și *ușor solubile*, cu $P_s > 10^{-1}$ moli/l.

9.5. REACȚII ÎN CARE NO AL ELEMENTELOR SE SCHIMBĂ

În această categorie intră reacțiile de *oxido-reducere* sau *cu transfer de electroni*.

Prin *reacții de oxidare* se înțeleg acele reacții care se produc cu cedare de electroni, iar prin *reacții de reducere*, acele reacții care se produc cu cîștig de electroni de către atomi, molecule sau ioni.

Reacțiile de oxidare se caracterizează prin: apariția sau creșterea sarcinilor pozitive, scăderea sau dispariția sarcinilor negative.

În mod similar, reacțiile de reducere se caracterizează prin: apariția sau creșterea sarcinilor negative, micșorarea sau dispariția sarcinilor pozitive. În reacțiile de oxidare se produce o creștere algebrică a numărului de oxidare, iar în cele de reducere, o scădere algebrică a numărului de oxidare.

Scăderea algebrică a numărului de oxidare
←——————————————————
Reducere

−4 −3 −2 −1 0 1 2 3 4 5 6 7 8

Creșterea algebrică a numărului de oxidare
——————————————————→
Oxidare

Atunci cînd o substanţă se oxidează, o altă substanţă în cantitate echivalentă se reduce, de aceea *orice reacţie de oxidare este însoţită de o reacţie de reducere şi invers.*

Toate substanţele (atomi, molecule, ioni) care se reduc uşor, adică cîştigă electroni, se numesc *agenţi oxidanţi*. De exemplu: O_2, O_3, H_2O_2, Na_2O_2, KO_2, F_2, Cl_2, Br_2, I_2, EO^-, EO_3^-, EO_4^-(E = Cl, Br, I), H_2SO_4 concentrat, HNO_3, NO_3^-, CrO_3, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-, $S_2O_8^{2-}$, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+, Au^+, Au^{3+}, Ce^{4+}, Tl^{3+}, MnO_2, PbO_2, $Fe(CN)_6^{3-}$, XeO_3, XeO_6^{4-}.

Se numesc *agenţi reducători*, substanţele care se oxidează, adică pierd electroni, ca: H_2, C, B, Si, P, S, metalele, Sn^{2+}, Fe^{2+}, V^{2+}, Ce^{2+}, P^{3-}, N^{3-}, As^{3-}, S^{2-}, E^-, etc.

Un *agent oxidant*, cînd îşi îndeplineşte funcţiunea sa, adică atunci cînd oxidează, este redus prin cîştigare de electroni:

$$E + ne^- \rightarrow E^{n-}$$

Un *agent reducător*, cînd îşi îndeplineşte funcţiunea sa, adică atunci cînd reduce, este oxidat prin pierdere de electroni: $E - ne^- \rightarrow E^{n+}$.

Un agent *oxidant* este, în în concluzie, un *acceptor de electroni*, iar un agent *reducător* este un *donor de electroni*.

În lumina celor de mai sus, reacţia care defineşte oxidanţii şi reducătorii se poate scrie astfel:

$$\text{Oxidant} + ne^- \rightleftarrows \text{Reducător}; \quad \text{Reducător} - ne^- \rightleftarrows \text{Oxidant} \tag{9.35}$$

Ecuaţia generală a reacţiilor de oxidare-reducere se poate formula astfel:

$$aA^{m+} + ne^- \rightleftarrows aA^{(m-n)+}; \quad K_1 = \frac{[A^{(m-n)+}]^a}{[A^{m+}]^a [e^-]^n} \quad (\textit{Reducere}) \tag{9.36}$$

$$bB^{m+} - ne^- \rightleftarrows bB^{(m+n)+}; \quad K_2 = \frac{[B^{(m+n)+}]^b}{[B^{m+}]^b [e^-]^n} \quad (\textit{Oxidare}) \tag{9.37}$$

Asociind sistemul oxidant cu cel reducător, aşa cum se întîmplă în realitate, se obţine următoarea reacţie generală de oxido-reducere:

$$aA^{m+} + bB^{p+} \rightleftarrows aA^{(m-n)+} + bB^{(p+n)+} \tag{9.38}$$

$$a\text{Oxid}_1 + b\text{Red}_2 \rightleftarrows a\text{Red}_1 + b\text{Oxid}_2 \tag{9.39}$$

$$K = \frac{[A^{(m-n)+}]^a \cdot [B^{(p+n)+}]^b}{[A^{m+}]^a [B^{p+}]^b}, \tag{9.40}$$

şi în general:

$$K = \frac{[\text{Red}_1]^a [\text{Oxid}_2]^b}{[\text{Red}_2]^b [\text{Oxid}_1]^a}. \tag{9.41}$$

Acestea constituie *sisteme oxido-reducătoare* sau, prescurtat, *reacţii* sau *sisteme redox*.

În cazul în care acelaşi element din aceeaşi substanţă se oxidează şi se reduce, reacţiile se numesc reacţii de *autooxidare-reducere, dismutaţie sau de disproporţionare*. Schema lor generală este:

$$aA^{m} \rightleftarrows A^{(m+n)} + A^{(m-n)+}. \qquad (9.42)$$

9.5.1. FACTORII CARE INFLUENŢEAZĂ REACŢIILE DE OXIDO-REDUCERE

Sensul, viteza şi chiar produşii de reacţie depind de mai mulţi *factori*, dintre care cei mai importanţi sînt *mediul, concentraţia reactanţilor, temperatura, presiunea, catalizatorii* etc.

Influenţa mediului. Reacţiile oxido-reducătoare pot avea loc în *mediu acid* (H_2SO_4 dil.), *alcalin* (NaOH) sau *neutru* (apa). Astfel, reducerea $KMnO_4$ cu Na_2SO_3 sau H_2O_2 are loc, în mediu acid la Mn(II), în mediu bazic la Mn(VI), iar în mediu neutru la Mn(IV), conform reacţiilor:

$$5Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O$$

$$Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + 2KOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2K_2MnO_4 + H_2O$$

$$3Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + H_2O \rightarrow 3Na_2SO_4 + 2MnO_2 + 2KOH$$

Influenţa concentraţiei şi temperaturii. *Creşterea concentraţiei oxidantului sau reducătorului* duce la *deplasarea echilibrului reacţiilor redox* de la stînga la dreapta (1), în timp ce mărirea concentraţiei unuia dintre produşi, deplasează echilibrul de la dreapta spre stînga (2).

$$Oxid_1 + Red_2 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} Red_1 + Oxid_2 \qquad (9.43)$$

$$K = \frac{[Red_1]\,[Oxid_2]}{[Oxid_1]\,[Red_2]}. \qquad (9.44)$$

$$5Na_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 5Na_2SO_4 + 2RnSO_4 + K_2SO_4 + 10CO_2 + 8H_2O \qquad (9.45)$$

$$2KMnO_4 \rightleftarrows K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2 \qquad (9.46)$$

Influenţa temperaturii constă în mărirea vitezei reacţiei directe sau opuse (9.45) determinînd sensul în care are loc reacţia sau modificînd, în unele cazuri chiar produsele rezultate din reacţie (9.46). Aşa de exemplu la încălzire, reacţia (9.45) devine practic totală; la temperaturi mai ridicate permanganatul de potasiu se poate descompune conform reacţiei (9.46). În general, viteza reacţiilor oxido-reducătoare este inferioară reacţiilor în care numărul de oxidare al elementelor nu se schimbă.

Influenţa catalizatorilor. Catalizatorii pot accelera sau încetini (inhibitori) viteza reacţiilor oxido-reducătoare sau pot influenţa chiar natura produşilor rezultanţi din reacţie. De exemplu MnO_2 accelerează descompunerea termică a H_2O_2, $KClO_3$ etc. De asemenea, oxidarea acidului oxalic cu $KMnO_4$ este accelerată de prezenţa ionilor Mn^{2+}, formaţi în cursul reacţiei şi care au rol de catalizatori *(autocataliză)*; iodul accelerează oxidarea P cu HNO_3 etc. Oxidarea ionului Mn^{2+} cu peroxodisulfatul de amo-

niu în prezența Ag^+ drept catalizator se face la Mn(VII) (9.47) iar în absența sa la Mn(IV) (9.48):

$$2\overset{2+}{Mn}(NO_3)_2 + 5(NH_4)_2S_2O_8 + 8H_2O \xrightarrow{Ag^+} 2H\overset{7+}{Mn}O_4 + 5(NH_4)_2SO_4 + 5H_2SO_4 + 4HNO_3 \quad (9.47)$$

$$\overset{2+}{Mn}(NO_3)_2 + (NH_4)_2S_2O_8 + 2H_2O = \overset{4+}{Mn}O_2 + (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 + 2HNO_3 \quad (9.48)$$

9.5.2. POTENȚIALE REDOX

Caracterizarea cantitativă a reacțiilor oxido-reducătoare se face cu ajutorul *potențialelor de oxido-reducere* sau al *potențialelor redox;* ele constituie o măsură a puterii oxidante sau reducătoare a acestora.

Se menționează următoarele:

Față de potențialul standard al electrodului de hidrogen, cu valoarea zero, potențialul de oxidare, E_{el}, poate avea valori pozitive sau negative (tabelul 9.1). Potențialele de oxidare cu valori pozitive caracterizează sistemele oxidante și cele cu valori negative, sistemele reducătoare. *Cu cît valoarea pozitivă a potențialului de oxidare este mai mare cu atît caracterul oxidant al sistemului dat este mai mare și invers, cu cît valoarea negativă a potențialului de oxidare este mai mare cu atît caracterul reducător al sistemului dat este mai mare.* De aceea *orice sistem cu potențial mai negativ este reducător față de unul cu potențial pozitiv,* iar termenii din capătul seriei (tabelului) oxidează pe cei așezați după ei în tabel. Cunoscînd potențialele de oxidare se pot prevedea unele reacții oxido-reducătoare; ele pot decurge în sensul ales numai dacă diferența de potențial, este pozitivă.

Tabelul 9.1

Potențiale redox standard (pH=0, T=25°C)

Reacția de electrod		*Cuplul*	$E°$, V
$F_2 + 2e$	$= 2F^-$	F_2/F^-	+2,87
$O_3 + 2H^+ + 2e$	$= H_2O + O_2$	O_3/O_2	+2,07
$S_2O_8^{2-} + 2e$	$= 2SO_4^{2-}$	$S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$	+2,01
$Ag^{2+} + e$	$= Ag^+$	Ag^{2+}/Ag^+	+1,98
$Co^{3+} + e$	$= Co^{2+}$	Co^{3+}/Co^{2+}	+1,82
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e$	$= 2H_2O$	H_2O_2/H_2O	+1,77
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e$	$= MnO_2 + 2H_2O$	MnO_4^-/MnO_2	+1,69
$2HClO + 2H^+ + 2e$	$= Cl_2 + 2H_2O$	$HClO/Cl_2$	+1,63
$Ce^{4+} + e$	$= Ce^{3+}$	Ce^{4+}/Ce^{3+}	+1,61
$2HBrO + 2H^+ + 2e$	$= Br_2 + 2H_2O$	$HBrO/Br_2$	+1,59
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e$	$= Mn^{2+} + 4H_2O$	MnO_4^-/Mn^{2+}	+1,51
$PbO_2 + 4H^+ + 2e$	$= Pb^{2+} + 2H_2O$	PbO_2/Pb^{2+}	+1,45
$2HIO + 2H^+ + 2e$	$= I_2 + 2H_2O$	HIO/I_2	+1,45
$Cl_2 + 2e$	$= 2Cl^-$	Cl_2/Cl^-	+1,36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e$	$= 2Cr^{3+} + 7H_2O$	$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	+1,33
$2HNO_2 + 4H^+ + 4e$	$= N_2O + 3H_2O$	HNO_2/N_2O	+1,29
$ClO_2 + H^+ + e$	$= HClO_2$	$ClO_2/HClO_2$	+1,28
$N_2H_5^+ + 3H^+ + 2e$	$= 2NH_4^+$	$N_2H_5^+/NH_4^+$	+1,275
$Tl^{3+} + 2e$	$= Tl^+$	Tl^{3+}/Tl	+1,25

Tabelul 9.1 *(continuare)*

Reacția de electrod	*Cuplul*	*E°, v*
$MnO_2 + 4H^+ + 2e = Mn^{2+} + 2H_2O$	MnO_2/Mn^{2+}	+1,23
$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	O_2/H_2O	+1,21
$2IO_3^- + 12H^+ + 10e = I_2 + 6H_2O$	IO_3^-/I_2	+1,195
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e = ClO_3^- + H_2O$	ClO_4^-/ClO	+1,19
$Cu^{2+} + 2CN^- + e = Cu(CN)_2^-$	$Cu^{2+} : CN^-[Cu(CN)_2]^-$	+1,12
$N_2O_4 + 2H^+ + 2e = 2HNO_2$	N_2O_4/HNO_2	+1,07
$Br_2 + 2e = 2Br^-$	Br_2/Br^-	+1,065
$HNO_2 + H^+ + e = NO + H_2O$	HNO_2/NO	+1,00
$Pd^{2+} + 2e^- = Pd$	Pd^{2+}/Pd	+0,99
$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- = HNO_2 + H_2O$	NO_3^-/HNO_2	+0,94
$2Hg^{2+} + 2e^- = Hg_2^{2+}$	Hg^{2+}/Hg_2^{2+}	+0,92
$Cu^{2+} + I^- + e^- = CuI$	$Cu^{2+} : I/CuI$	+0,86
$Rh^{3+} + 3e^- = Rh$	Rh^{3+}/Rh	+0,8
$Ag^+ + e^- = Ag$	Ag^+/Ag	+0,799
$Hg_2^{2+} + 2e^- = Hg_2^{2+}$	Hg_2^{2+}/Hg	+0,79
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	Fe^{3+}/Fe^{2+}	+0,77
$O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$	O_2/H_2O_2	+0,68
$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$	MnO_4^-/MnO_4^{2-}	+0,57
$I_2 + 2e^- = 2I^-$	I_2/I^-	+0,54
$Cu^+ + e^- = Cu$	Cu^+/Cu	+0,52
$VO^{2+} + 2H^+ + e^- = V^{3+} + H_2O$	VO^{2+}/V^{3+}	+0,36
$Fe(CN)_6^{3-} + e^- = Fe(CN)_6^{4-}$	$Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$	+0,36
$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	Cu^{2+}/Cu	+0,34
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = H_2SO_3 + H_2O$	SO_4^{2-}/H_2SO_3	+0,17
$Cu^{2+} + e^- = Cu^+$	Cu^{2+}/Cu^+	+0,15
$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$	Sn^{4+}/Sn^{2+}	+0,15
$S + 2H^+ + 2e^- = H_2S$	S/H_2S	+0,14
$TiO^{2+} + 2H^+ + e^- = Ti^{3+} + H_2O$	TiO^{2+}/Ti^{3+}	+0,1
$P + 3H^+ + 3e^- = PH_3$	P/PH_3	+0,06
$UO_2^{2+} + e^- = UO_2^+$	UO_2^{2+}/UO	+0,05
$2H^+ + 2e^- = H_2$	H^+/H_2	+0,00
$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	Pb^{2+}/Pb	−0,126
$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	Sn^{2+}/Sn	−0,136
$Mo^{3+} + 3e^- = Mo$	Mo^{3+}/Mo	−0,2
$N_2 + 5H^+ + 4e^- = N_2H_5^+$	$N/N_2H_5^+$	−0,23
$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	Ni^{2+}/Ni	−0,25
$V^{3+} + e^- = V^{2+}$	V^{3+}/V^{2+}	−0,255
$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^- = H_3PO_3 + H_2O$	H_3PO_4/H_3PO_3	−0,276
$Co^{2+} + 2e^- = Co$	Co^{2+}/Co	−0,28
$Tl^+ + e^- = Tl$	Tl^+/Tl	−0,34
$In^{3+} + 3e^- = In$	In^{3+}/In	−0,34
$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$	Cd^{2+}/Cd	−0,40
$Cr^{3+} + e^- = Cr^{2+}$	Cr^{3+}/Cr^{2+}	−0,41
$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	Fe^{2+}/Fe	−0,44
$Sb + 3H^+ + 3e^- = SbH_3$	Sb/SbH_3	−0,51
$Ga^{3+} + 3e^- = Ga$	Ga^{3+}/Ga	−0,53
$As + 3H^+ + 3e^- = AsH_3$	As/AsH_3	−0,60

Tabelul 9.1 *(continuare)*

Reacția de electrod		*Cuplul*	*E°, v*
$U^{4+} + e^-$	$= U^{3+}$	U^{4+}/U^{3+}	−0,61
$Te + 2H^+ + 2e^-$	$= H_2Te$	Te/H_2Te	−0,72
$Cr^{3+} + 3e^-$	$= Cr$	Cr^{3+}/Cr	−0,74
$Zn^{2+} + 2e^-$	$= Zn$	Zn^{2+}/Zn	−0,763
$TiO^{2+} + 2H^+ + 4e^-$	$= Ti + H_2O$	TiO^{2+}/Ti	−0,89
$Nb^{3+} + 3e^-$	$= Nb$	Nb^{3+}/Nb	−1,1
$Mn^{2+} + 2e^-$	$= Mn$	Mn^{2+}/Mn	−1,18
$Ti^{2+} + 2e^-$	$= Ti$	Ti^{2+}/Ti	−1,63
$Al^{3+} + 3e^-$	$= Al$	Al^{3+}/Al	−1,66
$U^{3+} + 3e^-$	$= U$	U^{3+}/U	−1,80
$Be^{2+} + 2e^-$	$= Be$	Be^{2+}/Be	−1,85
$Np^{3+} + 3e^-$	$= Np$	Np^{3+}/Np	−1,86
$Sc^{3+} + 3e^-$	$= Sc$	Sc^{3+}/Sc	−2,08
$H_2 + 2e^-$	$= 2H^-$	H_2/H^-	−2,25
$Lu^{3+} + 3e^-$	$= Lu$	Lu^{3+}/Lu	−2,25
$Am^{3+} + 3e^-$	$= Am$	Am^{3+}/Am	−2,32
$Mg^{2+} + 2e^-$	$= Mg$	Mg^{2+}/Mg	−2,37
$Gd^{3+} + 3e^-$	$= Gd$	Gd^{3+}/Gd	−2,40
$La^{3+} + 3e^-$	$= La$	La^{3+}/La	−2,52
$Na^+ + e^-$	$= Na$	Na^+/Na	−2,71
$Ca^{2+} + 2e^-$	$= Ca$	Ca^{2+}/Ca	−2,87
$Sr^{2+} + 2e^-$	$= Sr$	Sr^{2+}/Sr	−2,89
$Ba^{2+} + 2e^-$	$= Ba$	Ba^{2+}/Ba	−2,90
$Ra^{2+} + 2e^-$	$= Ra$	Ra^{2+}/Ra	−2,92
$Rb^+ + e^-$	$= Rb$	Rb^+/Rb	−2,925
$K^+ + e^-$	$= K$	K^+/K	−2,925
$Li^+ + e^-$	$= Li$	Li^+/Li	−3,04

10

COMBINAȚII COMPLEXE

Multe molecule și ioni, cu existență independentă, se combină cu diferite molecule sau ioni formînd *combinații complexe* sau, după caz, *ioni complecși*. Astfel moleculele de apă și amoniac, halogenurile metalelor alcaline pot forma cu săruri metalice *combinații complexe*, de exemplu:

$$CuSO_4 + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]SO_4; \quad AgCl + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl$$

$$AlCl_3 + 6H_2O \rightarrow [Al(H_2O)_6]Cl_3; \quad BF_3 + KF \rightarrow K[BF_4].$$

Formarea acestor combinaţii nu se mai încadrează în limitele teoriei clasice a valenţei, deoarece raportul de combinare între elemente depăşeşte valorile indicate de valenţele lor.

10.1. TEORIA COORDINAŢIEI A LUI WERNER

Renunţînd la încercarea de a include combinaţiile complexe în limitele teoriei clasice a valenţei, Alfred Werner (1866–1919), explică formarea acestora pe baza unei noi teorii, *teoria coordinaţiei*. Această teorie admite că atomii sau ionii generatori de complecşi posedă, pe lîngă *valenţe principale şi valenţe secundare*, fiecare element dispunînd de un anumit număr de valenţe secundare, care sînt dirijate în spaţiu.

După Werner, *valenţele secundare (reziduale)*, sînt considerate ca *manifestări ale afinităţii chimice care determină combinarea reciprocă a unor molecule*, care au o existenţă de sine stătătoare, formînd combinaţii complexe.

Werner numeşte aranjarea atomilor sau grupelor de atomi, ca urmare a atracţiei exercitate asupra lor de către atomul central, *coordinaţie;* numărul atomilor sau al grupelor de atomi legate direct prin valenţe principale sau secundare de atomul central se numeşte *număr de coordinaţie* (*NC*).

În conformitate cu teoria coordinaţiei, în orice complex se distinge un atom sau un ion central, numit *generator de complex*, în jurul căruia se află legate, coordinate, molecule neutre sau ioni negativi, numiţi *liganzi* sau *adenzi*, care formează împreună *sfera de coordinare* (interioară) a complexului. Liganzii însoţesc generatorul de complex, atît în mişcările termice cît şi în timpul electrolizei în soluţie. În afara sferei de coordinare există şi *sfera de ionizare* (exterioară) a complexului, exceptînd complecşii fără sarcină electrică, formată, după caz, din ioni pozitivi sau negativi, legaţi ionogen de generatorul de complex. În soluţie apoasă, ionii din sfera de ionizare sînt disociaţi şi îşi păstrează proprietăţile lor analitice caracteristice, în condiţii în care sfera de coordinare rămîne neschimbată.

10.1.1. TIPURI DE LIGANZI

Ca liganzi pot funcţiona molecule neutre sau anioni mono- sau poliatomici capabili de a ceda electroni atomului central.

Liganzii pot folosi fie perechi de electroni neparticipanţi dispuşi într-o *OA p*, fie electroni implicaţi în legături π. În funcţie de natura atomului donor, în tabelul 10.1 sînt indicaţi liganzi frecvent întîlniţi.

În funcţie de capacitatea lor coordinativă, adică de numărul punctelor coordinative din sfera generatorului de complex, care pot fi ocupate de ele, liganzii se pot clasifica în *monodentaţi* şi *polidentaţi* (bi, tri, tetra, penta sau hexadentaţi).

Liganzii monodentaţi se coordinează în jurul atomului central printr-un singur atom donor, utilizînd un singur punct coordinativ; în complecşi polinucleari, liganzii monodentaţi pot ocupa simultan puncte coordinative la doi sau trei ioni metalici, formînd punţi.

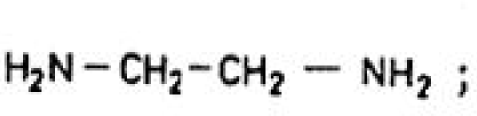
Tabelul 10.1

Liganzi în funcție de atomul donor

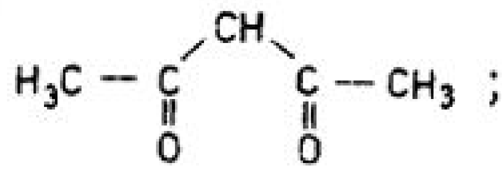
Atom donor	*Exemple*
C	CO, CN^-, RNC, $H_2C{=}CH_2$; $HC{\equiv}CH$, Ciclopentadienă, Hidrocarburi aromatice
N	NH_3, NR_3, N_2, C_6H_5N, NO_2^-, RNH_2, R_2NH, $H_2N{-}NH_2$, $CH_2{-}CH_2$ (cu NH_2 la fiecare C: NH_2 NH_2) NO, N_3^-, RCN, NCS^-, $NCSe^-$ *o*-Fenantrolina(phen); 2,2'-dipiridil (dipy)
P	R_3P, PX_3, PR_2^-, $P(OR)_3$, $R_2PCH_2CH_2PR_2$,
As	R_3As, $AsCl_3$, AsR_2^-, $R_2AsCH_2CH_2AsR_2$, $As(CH_3)_2{-}As(CH_3)_2$
Sb	R_3Sb, SbR_2^-
O	H_2O, HO^-, R_2O, ROH, R_3PO, R_3AsO, R_2SO, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, $RCOO^-$, ONO^-, $C_2O_4^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, O_2^-, O_2^{2-} $CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CO{-}CH_3$
S	R_2S, RS^-, SCN^-, $S_2O_3^{2-}$, $RSCH_2CH_2SR$;
Se	R_2Se, $SeCN^-$,
O sau N	Hidroxichinoleina; $H_2NCH_2COO^-$, $CH_3{-}C{=}NOH$ / $CH_3{-}C{=}NO^-$ (legate prin C–C)
X^-	F^-, Cl^-, Br^-, I^-

Liganzii di, tri, tetra penta sau hexadentați se coordinează la același atom metalic prin 2, 3, 4, 5, respectiv 6 atomi donori, utilizînd 2, 3, 4, 5, respectiv 6 puncte coordinative (tabelul 10.2).

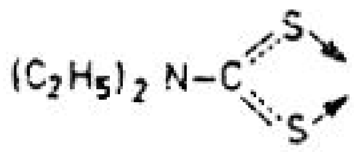
Se cunosc substanțe naturale (clorofila, hemoglobina, vitaminaB_{12}) sau sintetice (polieteri și poliamide „în coroană") cu structură macrociclică. Ei conțin 3—20 atomi de oxigen, sulf sau azot, donori de electroni și se numesc *liganzi macrociclici „în coroană"* (tab. 10.2) Aceștia formează cu ionii metalelor alcaline combinații complexe, cunoscute sub denumirea de *„criptați"*, cu rol important în transportul acestor ioni prin membranele fiziologice.



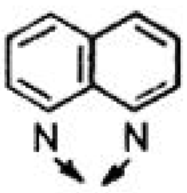
a



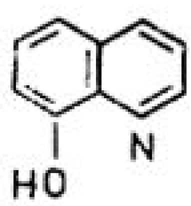
b



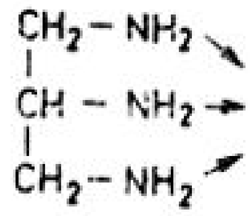
c



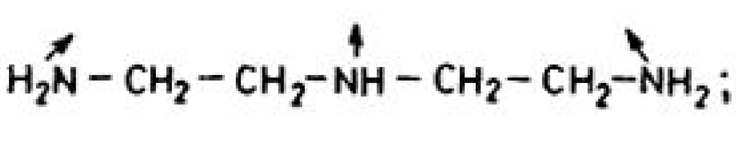
d



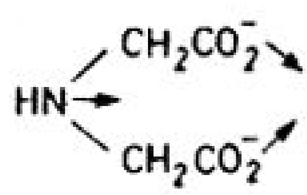
d'



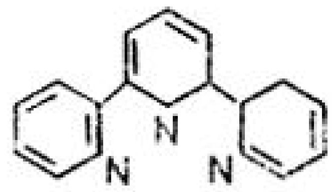
e



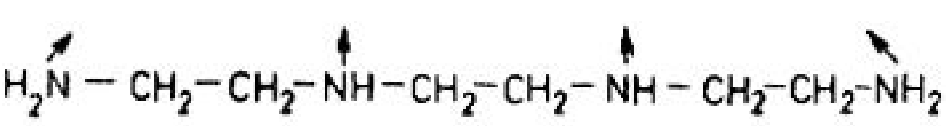
f



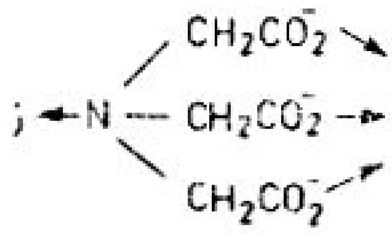
g



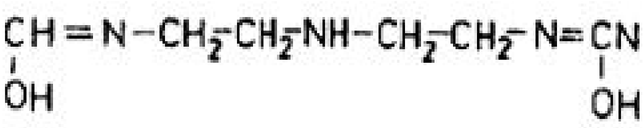
j



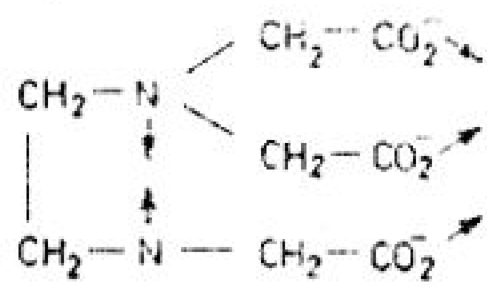
h



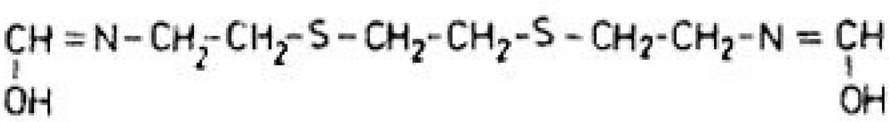
i



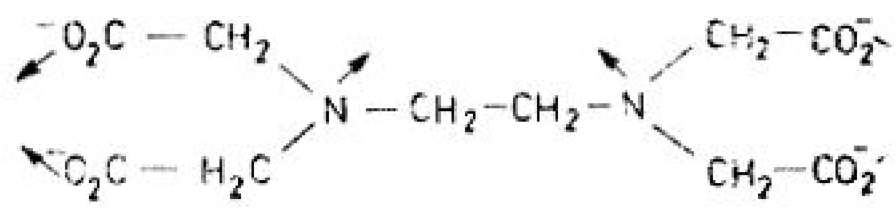
k



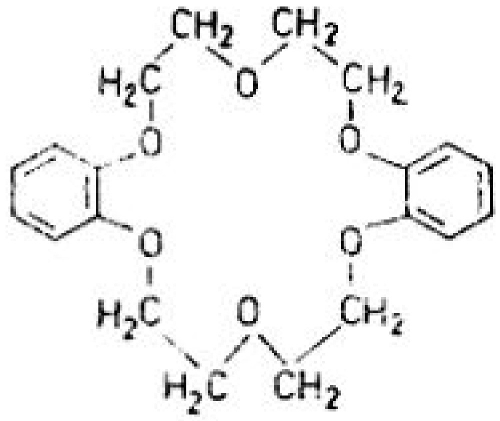
l

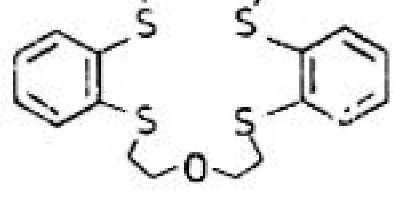


m

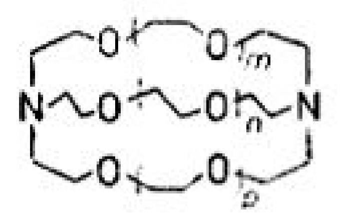


n





Polieteri macrociclici



m,n,p = 0,1,2

Diamină macrociclică

Măsurarea conductibilității electrice a soluțiilor 0,01 N. Conductibilitatea molară Λ în soluții 0,01 *N*, crește cu numărul ionilor existenți în soluție, de la aproximativ 100—130 Ohm^{-1}, pentru complecșii de tip CA, de exemplu, $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$, care disociază în 2 ioni, la 400—480 Ohm^{-1}, în cazul complecșilor de tipul CA_3, de exemplu, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, care disociază în 4 ioni.

Reacții de dublu schimb între complecși și săruri, fără ca ionul complex să se descompună:

$$H[BF_4] + KCl \rightarrow K[BF_4] + HCl$$

$$[Pt^{(NH_3)_4}_{Cl_2}]Cl_2 + 2AgNO_3 \rightarrow [Pt^{(NH_3)_4}_{Cl_2}](NO_3)_2 + 2AgCl$$

Comportarea cinetică privind schimbul izotopic al atomului central sau a liganzilor folosind atomi și liganzi marcați conform ecuațiilor generale:

$$ML_2 + M^x \leftrightarrows M^xL_2 + M^{II}; \quad M^{II}L_6 + L^x \leftrightarrows M^{II}L_2L^x + L$$

(M^x, L^x = ion sau ligand marcat),

au arătat că viteza de schimb izotopic este diferită și depinde de mulți factori.

De exemplu, oxalații complecși de tipul $[Me(C_2O_4)_3]^{3-}$, avînd ioni oxalat marcați la carbon, suferă la 21 °C un eschimb complet cu ionul oxalic nemarcat din soluției într-un timp de aproximativ un minut, dacă M = = Fe(III), Al(III), în timp ce la trioxalații complecși ai Co(III) și Cr(III), practic nu se observă nici un schimb.

Metode moderne de cercetare ca: spectrometria în *UV*, *V*, *IR*, *RES*, *RMN*, determinarea de mase moleculare, momente magnetice, a distanței ion generator de complex-ligand cu ajutorul razelor *X* etc. oferă indicații prețioase asupra structurii combinațiilor complexe.

10.3. NUMĂR DE COORDINAȚIE (NC)

Se numește *NC* ***numărul de liganzi din imediata vecinătate a atomului central, direct legați de acesta***

Valorile *NC* variază de la 2 la 12 în funcție de dimensiunile, sarcina și configurația electronică a **generatorului de complex**, natura liganzilor și a ionilor din sfera de ionizare, **condițiile** de formare (*p*H, temperatură, solvent etc.) (tabelul 10.3). Cele mai frecvente *NC* sînt 2,4 și 6. *NC* impare sînt mai rare.

10.4. STABILITATEA COMBINAȚIILOR COMPLEXE

10.4.1. CONSTANTA DE STABILITATE ȘI DE INSTABILITATE

Formarea unei combinații complexe poate fi reprezentată prin reacția reversibilă:

$$M + nL \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} ML_n$$

Constanta de echilibru definită prin aplicarea legii acțiunii maselor (în sensul 1) reprezintă *constanta de stabilitate termodinamică*, iar în sensul 2, constanta de instabilitate:

$$K_{stab} = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}; \quad K_{inst} = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]},$$

unde M este atomul sau ionul central, iar L liganzii.

O combinație complexă este cu atît mai stabilă cu cît constanta sa de stabilitate are o valoare mai mare, iar constanta de instabilitate o valoare mai mică.

Constantele de stabilitate se referă la starea de echilibru și indică *stabilitatea termodinamică* a complecșilor, adică energia de legătură metal-ligand.

Viteza cu care este atins echilibrul, adică *stabilitatea cinetică*, poate fi diferită de cea termodinamică și joacă un rol deosebit de important în reacțiile de substituție ale liganzilor.

Astfel constanta de stabilitate a ionului $[AuCl_4]^-$ egală cu 10^{22}, deși mult mai mare decît a complexului anionic $[PtCl_4]^{2-}$ (10^{16}), din punct de vedere cinetic, primul complex anionic este mai *labil* și schimbă mai ușor, de aproximativ 10000 ori mai ușor ionii clorură la tratare cu ionii de clorură marcați radioactiv.

$$[AuCl_4]^- + Cl^{*-}_{(exces)} \xrightarrow{v_1} [AuCl_4^*]^- + Cl^-$$

$$[PtCl_4]^{2-} + Cl^{*-}_{(exces)} \xrightarrow{v_2} [PtCl_4^*]^{2-} + Cl^-$$

$$\frac{K_1}{K_2} = 10^6; \quad \frac{v_1}{v_2} = 10^4.$$

În mod analog ionul $[Fe(CN)_6]^{4-}$ este mai inert din punct de vedere cinetic și netoxic, comparativ cu ionul $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

După Basalo și Pearson complecșii metalelor tranziționale sînt mai inerți decît ai celorlalte metale; inerția cea mai ridicată o au cei cu configurația electronică d^3, d^6 și d^8 și crește în ordinea $3d > 4d > 5d$. Natura ligandului influențează mult reactivitatea complexului. Chelatarea este însoțită de micșorarea reactivității; *N C* și sarcina pozitivă ridicată a ionului generator de complex favorizează inerția complexului.

10.4.2. NUMĂR ATOMIC EFECTIV (NAE)

Într-o combinație complexă generatorul de complex tinde să coordineze un număr de liganzi cu care să realizeze un număr total de electroni egal cu cel al gazului rar următor; acest gaz este numit ***număr atomic efectiv***,

NAE (tabelul 10.4). Combinațiile complexe cu *NAE* egal cu *Z* al unui gaz rar sînt, în general, mai stabile comparativ cu cele cu *NAE* diferit de *Z* al unui gaz rar.

Tabelul 10.4

Numărul atomic efectiv (NAE) al unor complecşi

Ionul complex	*Electroni ai atomului sau ionului metalic*	*Electroni cedați de ligand*	*NAE*	*Gazul rar cu același număr de electroni*
$Cr(CO)_6$	24	$2 \times 6 = 12$	36	Kr
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	24	$2 \times 6 = 12$	36	Kr
$Fe(CO)_5$	26	$5 \times 2 = 10$	36	Kr
$Ni(CO)_4$	28	$2 \times 4 = 8$	36	Kr
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	24	$2 \times 6 = 12$	36	Kr
$[Pd(Cl_6)]^{2-}$	42	$2 \times 6 = 12$	54	Xe
$[Pt(CN)_6]^{2-}$	74	$2 \times 6 = 12$	86	Rn
$[Hg(J_4)]^{2-}$	78	$2 \times 4 = 8$	86	Rn

10.4.3. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ STABILITATEA COMBINAȚIILOR COMPLEXE

Stabilitatea combinațiilor complexe depinde de mai mulți *factori* dintre care mai importanți sînt: ***natura** ionului metalic central* (configurație electronică, sarcină, rază, potențial de ionizare, electronegativitate, polarizabilitate), ***natura** ligandului* (sarcină, moment electric, bazicitate, proprietăți chelato-formatoare etc.) și de afinitățile relative ale atomilor donori pentru ionii sau atomii acceptori.

Cationii cu configurație electronică de octet, ns^2np^6, manifestă o tendință redusă de a forma combinații complexe, exceptînd liganzii polidentați cu mai mult de 4 atomi sau grupe donoare de electroni, ca de exemplu EDTA și macrocicluri naturale sau sintetice, cu care formează *criptați*, cu specificitate ridicată pentru ionii metalelor alcaline (10.1.1).

În același timp capii de serie Li^+, Be^{2+}, B^{3+} cu raze ionice apropiate de Mg^{2+}, respectiv Al^{3+} și Si^{4+} (asemănare digonală) prezintă o tendință mai mare de a forma complecși avînd atomi donori ionii F^- și O^{2-}.

Cationii cu configurație de 18 electroni (3.1.2) prezintă o tendință mult mai ridicată de a forma combinații complexe, stabile, cu $NC = 2, 4, 6$ pentru ionii cu NO $+1$, respectiv $+2$ sau $+3$, avînd de preferință liganzi cu atomi donori N, P, S, CN^-, I^-, cu excepția In^{3+}, Sn^{4+} cu afinitate mai mare pentru liganzii cu atomi donori, Cl^-, OH^-, O^{2-}.

Cationii cu configurație incompletă (3.1.2) prezintă cea mai mare tendință de a forma combinații complexe cu *NC* variabile, de obicei 4 sau 6, în funcție de raza si sarcina lor, natura, bazicitatea și polarizabilitatea ligandului.

În cazul ionilor M^{2+} ai serei *3d*, stabilitatea combinațiilor complexe variază în ordinea $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+}$, indiferent de natura liganzilor. În cazul complecșilor octaedrici ($NC = 6$), stabilitatea variază, în felul următor:

$$Ti^{2+} < V^{2+} >, Cr^{2+} > Mn^{2+} <, Fe^{2+} <, Co^{2+} < Ni^{2+} >, Cu^{2+} >, Zn^{2+}.$$

În funcție de afinitățile lor relative față de liganzi, A r h l a n d - C h a t t (1958) clasifică ionii metalici în două clase: *clasa acceptorilor a* și *clasa acceptorilor b* (tabelul 10.5). Primii (clasa *a*) formează complecșii cei mai stabili cu liganzi, care au ca atom donor primul element din grupele V, VI sau VII, adică N, O sau F, iar ceilalți *(clasa b)* cu celelalte elemente ale grupelor V, VI și VII.

Tabelul 10.5

Clasa acceptorilor (a) și (b)

Clasa a	*Comportare intermediară*	*Clasa b*
Grupele I, II, III Subgrupele IV,V Al, Ga, In, Ge, Sn, Cr, U	Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn Mo, Tc, Ru, Rh, Cd W, Re, Os, Ir, Tl, Pb, Bi, Te, Po	Pd, Ag Pt, Au, Hg

Metalele și ionii lor din clasa *a* preferă liganzii „duri", caracterizați printr-un atom donor de electronegativitate ridicată, greu polarizabil, cu OA vacanți, de energie ridicată, greu accesibili, iar cei din clasa *b*, liganzii „moi", caracterizați printr-un atom donor de electronegativitate scăzută, ușor polarizabil, cu *OA* vacanți, de energie joasă, ușor accesibili (v. tab. 8.2).

Stabilitatea combinațiilor complexe este influențată de bazicitatea și disponibilitatea perechilor de electroni neparticipanți; liganzii care transferă sarcina lor negativă la ionul metalic, micșorîndu-i *NO*, contribuie la creșterea caracterului de clasă *b* ale acestuia. Structurile de rezonanță a unor liganzi, precum și proprietatea lor de a forma cicluri chelate, este însoțită de o creștere a stabilității complecșilor, comparativ cu liganzii monodentați, care conțin aceleași grupe funcționale. Pentaciclurile pentru liganzii care nu conțin duble legături și hexaciclurile pentru cei cu duble legături, cît și numărul acestora, prezintă cea mai mare stabilitate.

10.5. NATURA LEGĂTURII CHIMICE ÎN COMBINAȚIILE COMPLEXE ALE METALELOR TRANZIȚIONALE

Natura legăturii metal-ligand abordată de către W e r n e r cu ajutorul teoriei coordinației și *dezvoltată de către* K o s s e l, M a g n u s și S i d w i c k cu ajutorul teoriei legăturii ionice și a legăturii covalente, este explicată astăzi cu ajutorul *metodei legăturilor de valență, metoda cîmpului cristalin, metoda orbitalilor moleculari* și *metoda cîmpului de liganzi, metode mecanic cuantice.*

10.5.1. METODA LEGĂTURII DE VALENȚĂ (MLV)

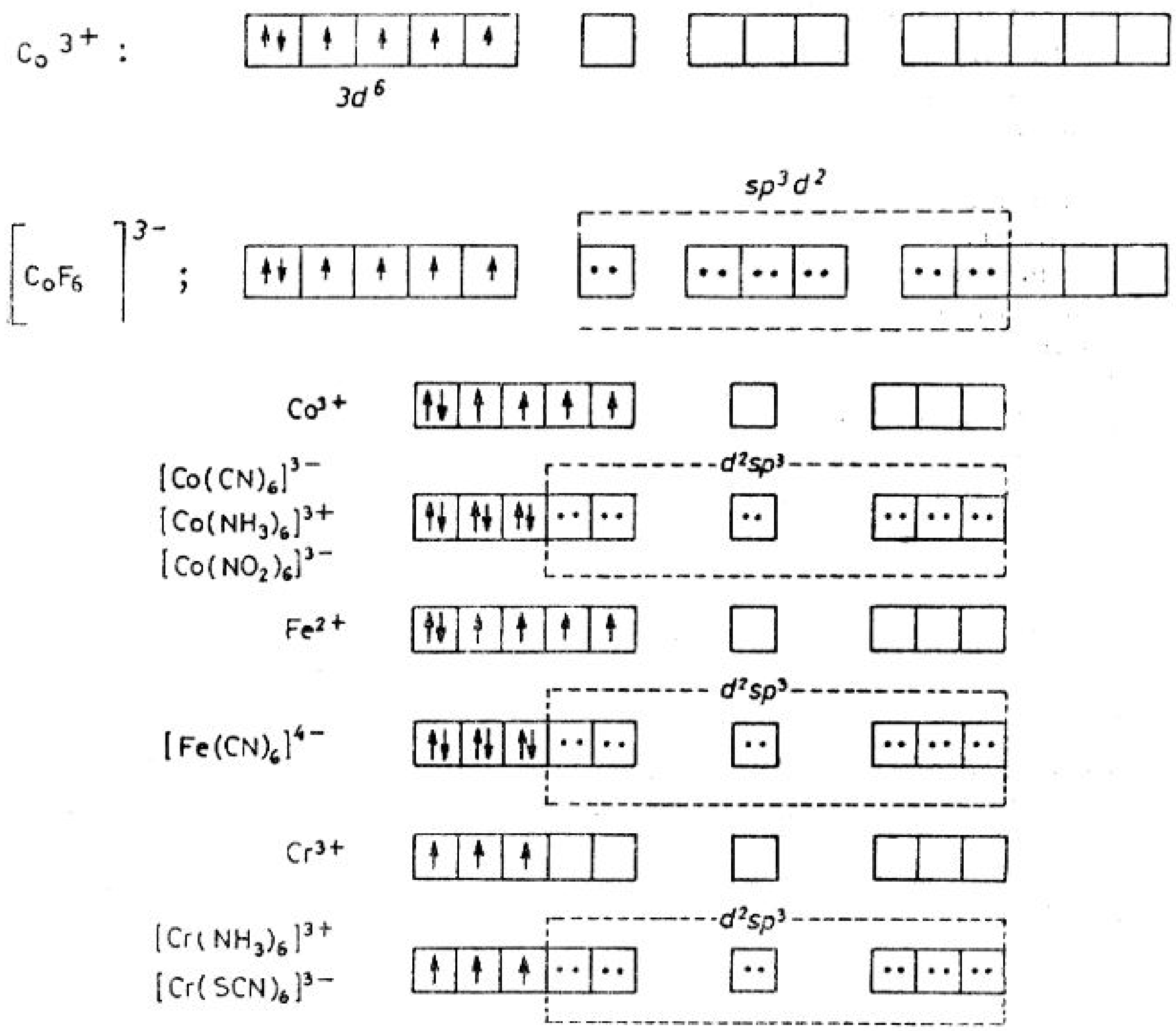
Inițiată de P a u l i n g (1931 *MLV* reprezintă prima *metodă mecanic cuantică* de studiu a combinațiilor complexe. *MLV* admite că într-o combinație complexă legătura M-L este o legătură covalentă de tip *donor-*

acceptor, la formarea căreia ionul metalic, acceptorul contribuie cu un orbital hibrid vacant, iar ligandul donorul, cu un *OA* ocupat de o pereche de electroni.

În acest caz un număr de *OA* neechivalenţi ai generatorului de complex $(n-1)$ *d*, *s*, *p* şi chiar *nd* suferă o hibridizare cu formarea unui număr anumit şi caracteristic de orbitali energetici echivalenţi, egal cu *NC* şi distribuiţi uniform în jurul atomului central. Fiecare *OA* hibrid a atomului (ionului) generator de complex, acceptă o pereche de electroni de la ligand, formînd o legătură σ de tip donor-acceptor, M-ligand.

Hibridizarea orbitalilor atomici ai ionului metalic, necesară în astfel de cazuri, reduce numărul orbitalilor disponibili pentru electronii *d* ai acestuia ; are loc fie o rearanjare, o cuplare a electronilor din substratul $(n-1)$ *d* în orbitalii rămaşi disponibili, însoţită de micşorarea numărului electronilor necuplaţi şi deci de scăderea spinului total al sistemului, legăturile metal-ligand avînd un caracter predominant coovalent, fie formarea lor într-un orbital de energie mai mare decît orbitalii *np*. Din punct de vedere energetic prima posibilitate este mai favorabilă (tabelul 10.6).

Tabelul 10.6



În unele cazuri, ionii metalelor tranziţionale pot forma cu liganzii care acceptă electroni, pe lîngă legături simple şi legături π ; în aceste cazuri ionul metalic central este donorul *(legătură π dativă)*, iar liganzii acceptori de electroni şi invers. Într-o combinaţie complexă octaedrică, orbitalii

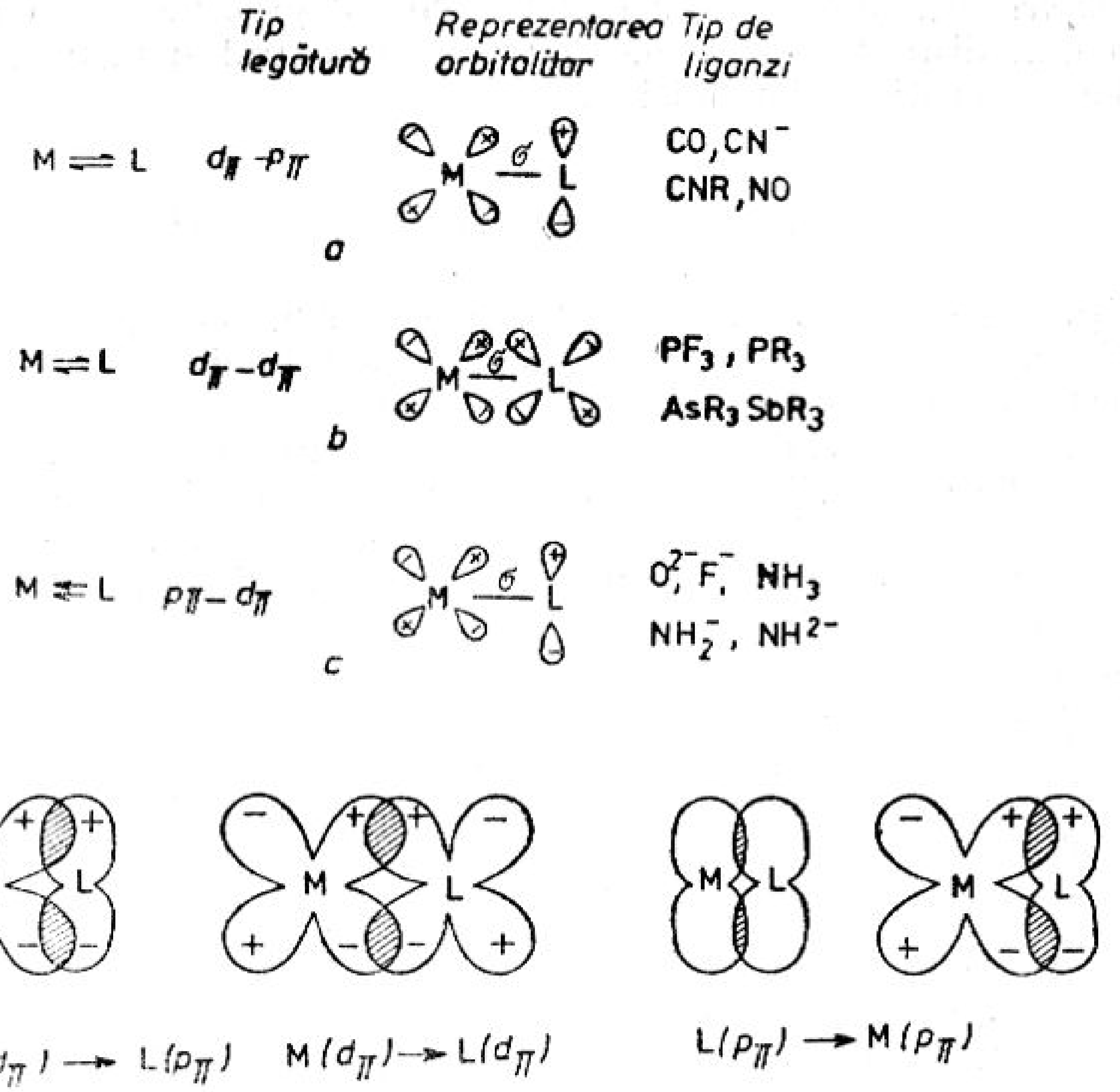


Fig. 10.1. Tipuri de legături π în combinații complexe:

a. M = metale tranziționale la *NO* inferioare. Tranziția electronilor de pe *OA*, d_{xy}, d_{xz} și d_{yz} ale M pe un *OA* p liber al liganzilor.

b. Tranziția electronilor de pe *OA* d_{xy}, d_{xz} și d_{yz} ale M tranziționale la *NO* inferioare, pe *OA* d liberi ai liganzilor.

c. M = B, Be, metale tranziționale la *NO* superioare. Suprapunerea *OA* p_y, p_z ale liganzilor cu cele ale ionului central sau cu ambii lobi ai unui *OA* d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}.

$d_{x^2y^2}$ și d_{z^2} formează legături σ, iar orbitalii d_{xy}, d_{yz} și d_{xz} ai liganzilor, legături π.

În figura 10.1 se pot urmări tipuri de legături, π mai frecvent întîlnite în combinații complexe.

În cazul combinațiilor complexe conținînd liganzi cu capacitate donoare mai redusă sau liganzi puternic electronegativi, legătura metal-ligand se realizează prin interacțiuni electrostatice (ion-ion sau ion-dipol), hibridizarea *OA* nu mai este necesară, distribuția electronilor d în orbitalii atomici $(n-1)d$ rămîne aceeași în combinația complexă ca și în ionul liber, iar spinul sistemului se menține maxim. Utilizînd momentul magnetic, drept criteriu de apreciere a naturii legăturilor chimice în combinații complexe, P a u l i n g le clasifică în complecși *„covalenți"*, de tipul *„orbitalilor interiori"* sau *„anormali"* și complecși *„ionici"*, de tipul *„orbitalilor exteriori"* sau *„normali"*. Așa de exemplu, $[FeF_6]^{3-}$, este un complex „ionic" în care Fe^{3+} are spinul maxim, egal cu cel al ionului Fe^{3+} liber, iar $[Fe(CN)_6]^{3-}$ este un complex „covalent", în care Fe^{3+} are spin minim, mult inferior ionului liber (v. tab. 10.6).

Complecșii „ionici" au momente magnetice egale cu ale ionilor simpli, schimbă relativ ușor liganzii, sînt labili, disociază ușor în părțile componente și au o distanță relativ mare între ionul central și ligandul coordinat.

Complecșii „covalenți" sînt stabili, schimbă greu liganzii, disociază relativ greu, au distanță relativ mică între ionul central și liganzi, iar momentele lor magnetice sînt mici sau nule.

10.5.2. METODA CÎMPULUI CRISTALIN (MCC)

Inițiată de către Bethe și Van Vlech, *metoda cîmpului cristalin (MCC)* consideră că între ionul central și liganzi acționează doar forțe electrostatice de tip ion-ion, sau ion-dipol, cu alte cuvinte interacțiunile metal-ligand au un caracter exclusiv electrostatic. Ea se bazează pe explicarea scindării orbitalilor ionului generator de complex sub influența cîmpului liganzilor, socotiți ca simple sarcini negative sau dipoli punctiformi, care constituie doar sursa unui cîmp electrostatic *„cîmp cristalin"* de o anumită *stare și simetrie*, al cărui efect este transformarea simetriei sferice a ionului liber.

Să considerăm un ion al unui metal tranzițional, de exemplu, Ti^{3+} ($3\ d^1$) liber sau în complexul $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. În ionul liber, toți cei 5 *OA* ce posedă aceeași energie, sînt degenerați, electronul putîndu-se găsi cu aceeași probabilitate, în oricare din cei 5 *OA d*. În cazul în care ionul se găsește sub influența unui cîmp de sarcini negative (cîmp cristalin), creat de cei șase liganzi, are loc o destabilizare a *OA d*.

În cazul unui cîmp de simetrie sferică cei șase liganzi sînt dispuși la aceeași distanță de cei 5 *OA d*; cîmpul electrostatic creat de liganzi afectează în egală măsură toți cei 5 *OA d*, care rămîn în continuare degenerați, dar energia lor este mult superioară ionului liber (fig. 10.2).

În cazul unui cîmp de simetrie octaedrică, în care cei șase liganzi sînt situați în direcția vîrfurilor unui octaedru regulat, în centrul căruia se găsește ionul metalic, orbitalii *d* sînt influențați diferit de către liganzi. Urmărind influența liganzilor, se observă că *OA* d_{xy}, d_{yz} și d_{xz} orientați de-a lungul bisectoarelor unghiurilor formate de direcțiile de legătură sînt mai puțin afectați de cîmpul cristalin al liganzilor comparativ cu *OA* $d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2} orientați de-a lungul axelor x, y, z, deci în direcția liganzilor (fig. 10.3).

Deoarece direcția maximului densității sarcinilor *OA* $d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2} coincide cu direcția axelor de coordonate, interacțiunea acestora cu liganzii va fi mai mare, din care cauză ei se vor găsi într-o tensiune mai mare, vor fi destabilizați, față de *OA* d_{xy}, d_{yz} și d_{xz}, au un nivel energetic superior acestora.

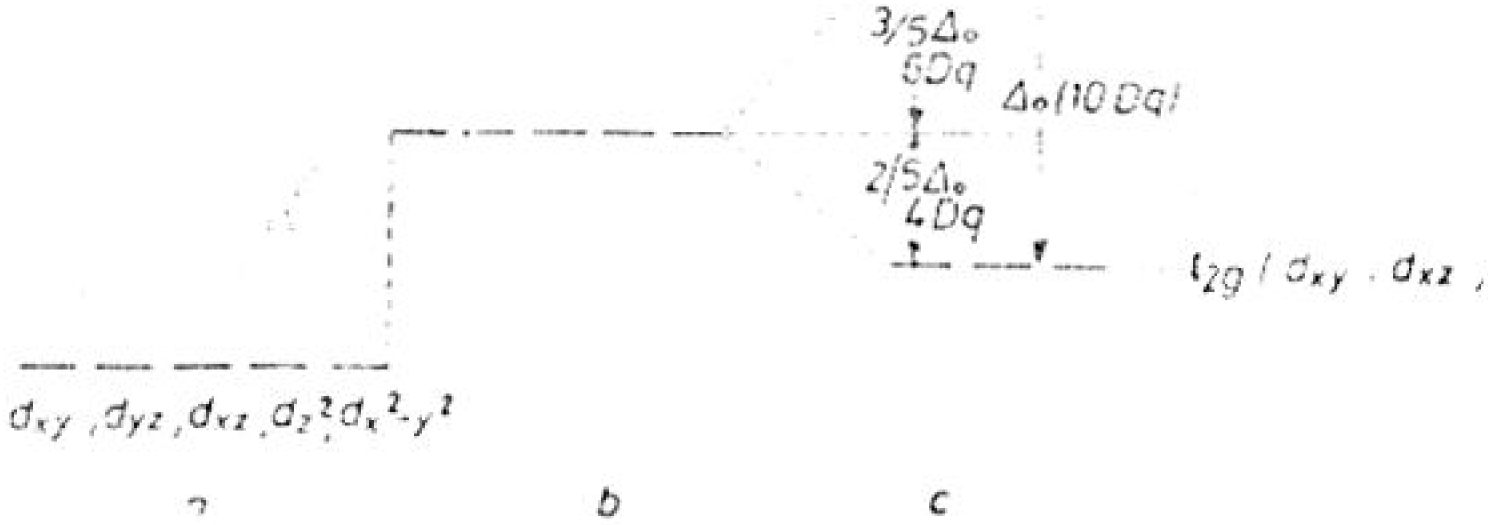


Fig. 10.2. Ridicarea degenerării *OA d* în cîmp octaedric:
a — energia *OA d* în ionul liber; *b* — în cîmp cu simetrie sferică; *c* — în cîmp octaedric.

Orbitalii d_{xy}, d_{yz} şi d_{xz}, avînd densitatea electronică concentrată pe bisectoarea axelor de coordonate, deci între liganzi, sînt mai puţin influenţaţi, au un conţinut energetic inferior şi sînt mai stabili.

În concluzie, ca urmare a plasării ionului metalic într-un cîmp de sarcini negative (cîmp cristalin produs de liganzi) cu simetrie octaedrică, cei cinci orbitali *d* se scindează în două grupe: un *dublet*, notat convenţional cu e_g format din *OA* $d_{x^2-y^2}$ şi d_{z^2} de energie mai ridicată, deci mai puţin stabili şi un *triplet*, notat cu t_{2g} format din *OA* d_{xy}, d_{yz} şi d_{xz} de energie mai joasă, mai stabili (fig. 10.4).

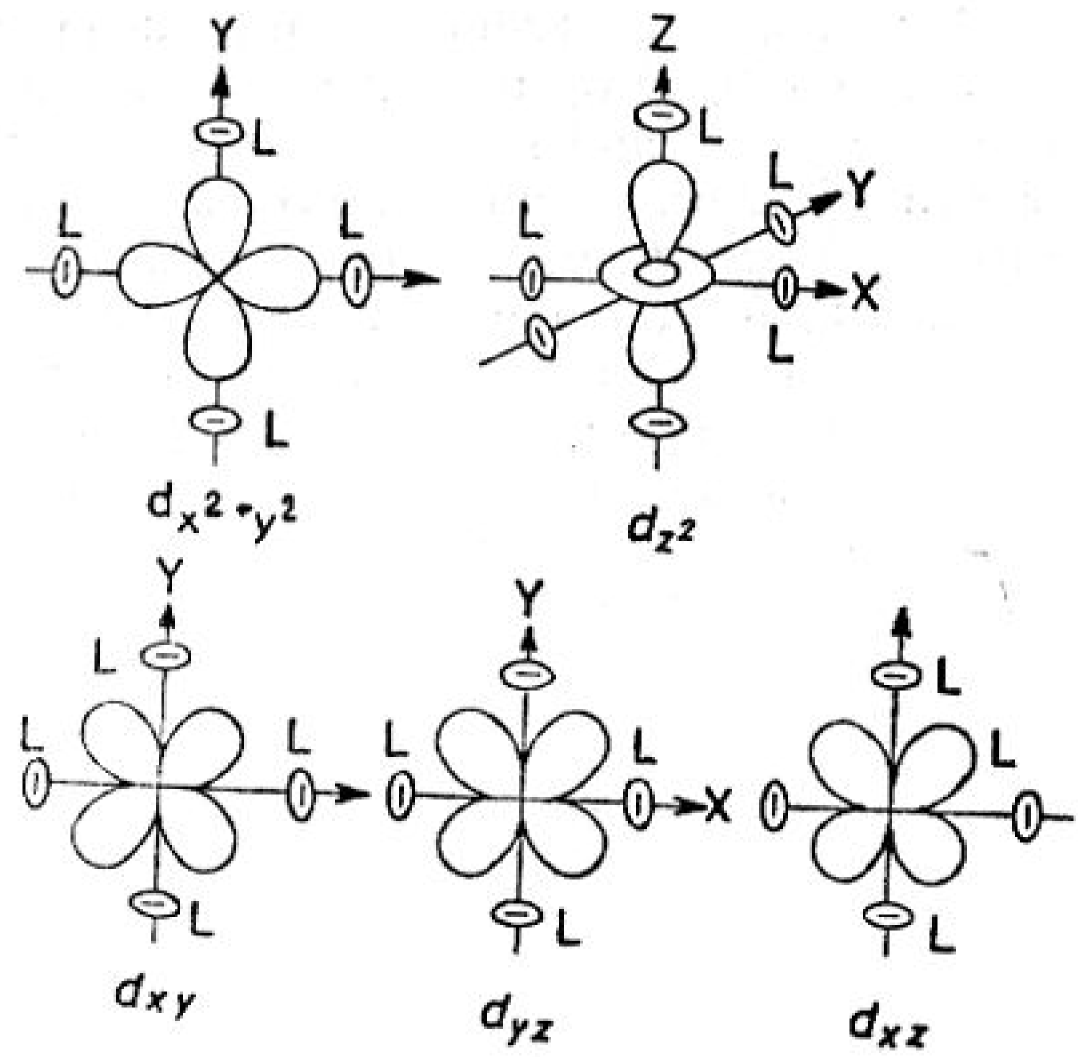


Fig. 10.3. Orbitali *d* în cîmp octaedric de liganzi.

Într-un cîmp de simetrie tetraedrică *(Td)* liganzii nu mai sînt situaţi pe axele de referinţă *x*, *y*, *z*, ci pe bisectoarele lor în lungul cărora se găsesc situaţi *OA* d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, din care cauză energia lor creşte faţă de *OA* $d_{x^2-y^2}$ şi d_{z^2}. Şi în acest caz cei cinci *OA d* se scindează în două grupe: un *triplet*, notat convenţional cu t_2 de energie mai înaltă, mai puţin stabil şi un *dublet*, notat cu *e*, de energie mai scăzută, deci mai stabil. Scindarea nivelurilor de energie, sub influenţa cîmpului de liganzi este în cazul unui complex tetraedric, aproximativ jumătate din valoarea corespunzătoare unui complex octaedric (v. fig. 10.4).

Mărimea absolută care caracterizează scindarea se notează Δ_0 sau 10 D_q (unde o se referă la configuraţia octaedrică, iar cifra 10 la electronii din orbitalii *d*) şi se numeşte *constantă (parametru) de scindare*. Ea depinde de ligandul coordinat şi reprezintă diferenţa dintre energiile electronului în cele două stări ale ionului respectiv, adică în starea fundamentală (t_{2g}) şi de cea excitată (e_g). Se determină din date experimentale, pe cale spectrală şi se exprimă în cm^{-1}.

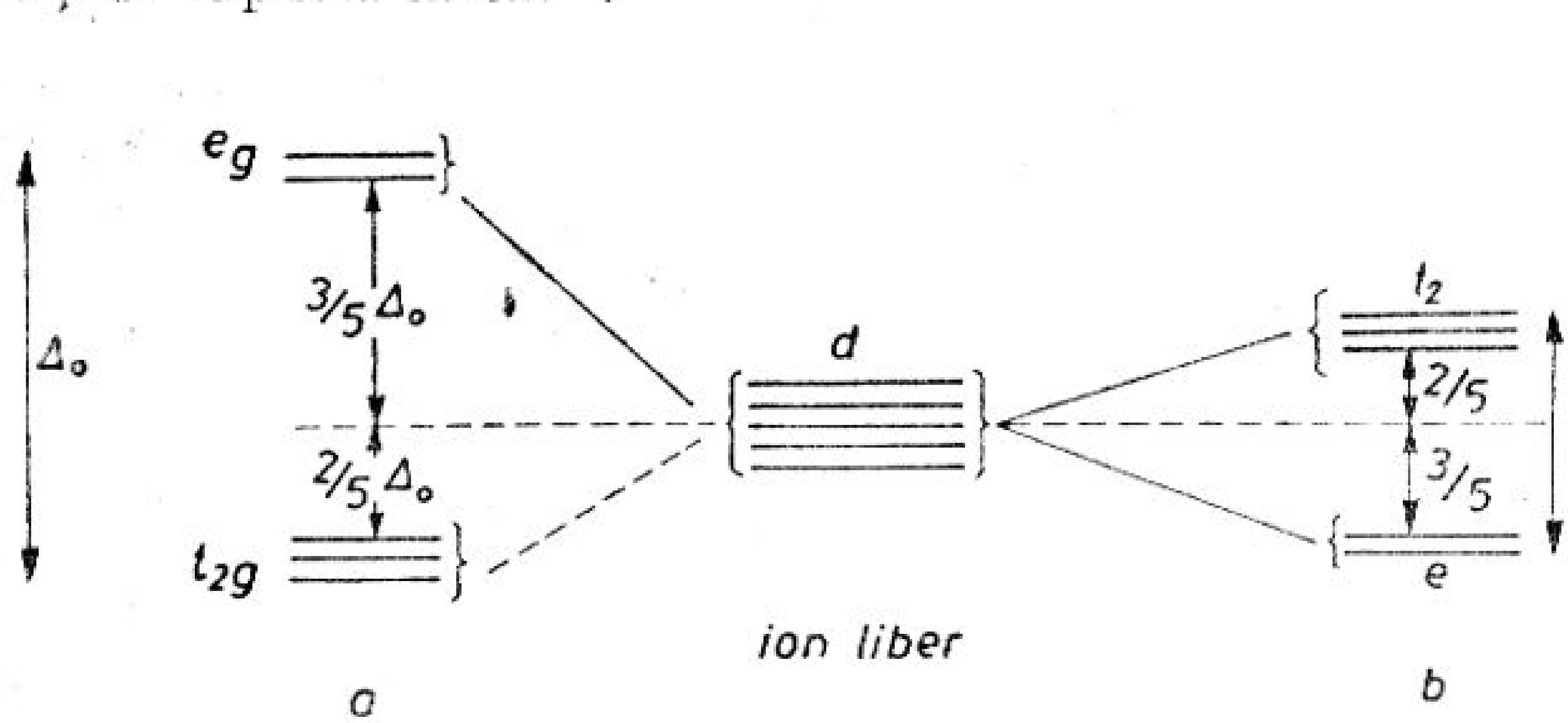


Fig. 10.4. Scindarea orbitalilor *d*:
a – în cîmp octaedric; *b* – în cîmp tetraedric.

Din figură se observă că într-un cîmp de simetrie octaedrică orbitalii t_{2g} sînt cu $0{,}4\,\Delta o$, respectiv cu $4D_q$ mai jos, iar orbitalii e_g cu $0{,}6\,\Delta o$ respectiv $6\,D_q$ mai sus, comparativ cu poziţia orbitalilor d într-un cîmp de simetrie sferică. Cunoscînd constanta de scindare $10\,D_q$, se poate calcula *energia de stabilizare în cîmp cristalin (ESCC)*, adică cîştigul de energie realizat la formarea combinaţiei complexe, ca urmare a scindării termenilor, ţinînd seama de faptul că fiecare electron t_{2g} stabilizează sistemul prin $-2/5\,\Delta o$, respectiv $-4\,D_q$ şi fiecare electron e_g micşorează stabilitatea sistemului prin $+3/5\,\Delta o$, respectiv $+6D_q$.

Energia de stabilizare în cîmp cristalin depinde de natura cîmpului, şi determină modul de aşezare al electronilor pe nivelele t_{2g} şi e_g, aşa cum se poate urmări în tabelul 10.7.

Tabelul 10.7

Energii de stabilizare în cîmp octaedric

Cîmp slab $\Delta_o < P$				*Cîmp puternic* $\Delta_o > P$			
d^n	*Configuraţie*	*Electroni impari*	*ESCC*	d^n	*Configuraţie*	*Electroni impari*	*ESCC*
d^1	t_{2g}^1	1	$-4\,Dq$	d^1	t_{2g}^1	1	$-4\,Dq$
d^2	t_{2g}^2	2	$-8\,Dq$	d^2	t_{2g}^2	2	$-8\,Dq$
d^3	t_{2g}^3	3	$-12\,Dq$	d^3	t_{2g}^3	3	$-12\,Dq$
d^4	$t_{2g}^3\,e_g^1$	4	$-6\,Dq$	d^4	t_{2g}^4	2	$-16\,Dq$
d^5	$t_{2g}^3\,e_g^2$	5	$0\,Dq$	d^5	t_{2g}^5	1	$-20\,Dq$
d^6	$t_{2g}^4\,e_g^2$	4	$-4\,Dq$	d^6	t_{2g}^6	0	$-24\,Dq$
d^7	$t_{2g}^5\,e_g^2$	3	$-8\,Dq$	d^7	$t_{2g}^6\,e_g^1$	1	$-18\,Dq$
d^8	$t_{2g}^6\,e_g^2$	2	$-12\,Dq$	d^8	$t_{2g}^6\,e_g^2$	2	$-12\,Dq$
d^9	$t_{2g}^6\,e_g^3$	1	$-6\,Dq$	d^9	$t_{2g}^6\,e_g^3$	1	$-6\,Dq$
d^{10}	$t_{2g}^6\,e_g^4$	0	$0\,Dq$	d^{10}	$t_{2g}^6\,e_g^4$	0	$0\,Dq$

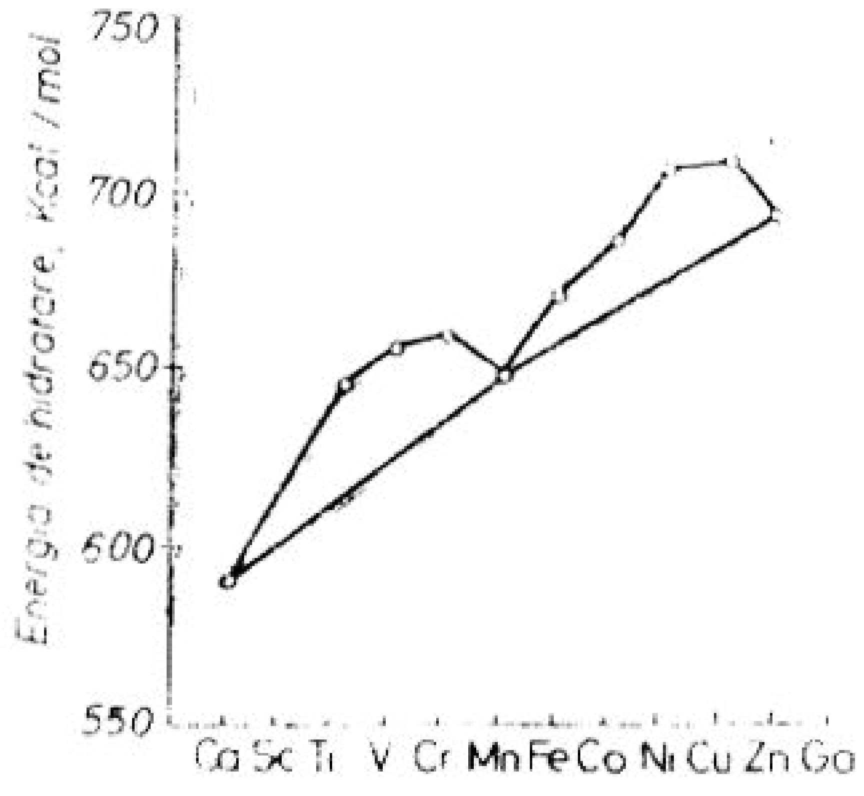


Fig. 10.5. Energia de hidratare a ionilor M^{2+} (perioada 4 – a)

ESCC influenţează stabilitatea termodinamică a combinaţiilor metalelor tranziţionale (măreşte energia reţelei cristaline a combinaţiilor respective comparativ cu combinaţiile corespunzătoare ale metalelor netranziţionale); explică abaterile observate în căldurile de formare ale acvocomplecşilor ionilor metalelor tranziţionale, cu valori minime la Mn(II) şi Fe(III), d^5, $ESCC = O$ şi maxime la Cr(II), Ni(II), Cr(III) şi Co(III) (fig. 10.5), stabilitatea seriei Irving-Williams şi afectează *NC* şi potenţialul redox al combinaţiilor complexe.

Repartiţia electronilor pe nivelele t_{2g} şi e_g respectiv pe e şi t_2 se face în ordinea crescătoare a energiei, ţinînd cont de *principiul* lui Pauling, de *regula multiplicităţii maxime a lui* Hund şi de interecţiunile electrostatice dintre electroni, astfel ca să se obţină energia minimă pentru starea fundamentală.

Luînd în considerare faptul că la scindarea nivelelor energetice a ionului central iau parte în afara potenţialului electric V, creat de liganzi în jurul ionului respectiv şi alţi factori, ca repulsia P dintre electroni, cuplajul spin-orbită, de natură magnetică, şi neglijînd pe aceasta din urmă, din cauza efectului mic pe care-l produce în comparaţie cu celelalte două, se deosebesc următoarele două cazuri:

— *liganzi generatori de cîmp electrostatic slab*, $\Delta_o < P$, cînd electronii se vor aşeza cîte unul în fiecare orbital, avînd spini paraleli; se obţin complecşi cu *spin maxim* sau *spin înalt*, ca $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ şi $[CoF_6]^{3-}$;

— *liganzi generatori de cîmp electrostatic intens*, $\Delta_o > P$, cînd electronii se vor împerechea în orbitali de energie mai scăzută şi se vor obţine stări de multiplicitate mai scăzută; se obţin complecşi cu *spin minim* sau *spin-jos* ca: $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Co(NO_2)_6]^{3-}$, $[PtCl_6]^{2-}$ etc.

Aşezarea electronilor în cîmp slab şi cîmp puternic de simetrie octaedrică şi simetrie tetraedrică se poate urmări şi în tabelele 10.8; 10.9.

Din tabel se observă, pentru simetria octaedrică, diferenţieri în complecşi cu spin maxim şi cu spin minim, la configuraţiile d^4, d^5, d^6, d^7, unde există două posibilităţi de ocupare a orbitalilor. În cîmp electrostatic slab se obţin complecşi cu *spin maxim* sau *spin înalt*.

La configuraţia d^1, d^2, d^3, d^8, d^9 şi d^{10} nu există deosebiri, deoarece nu există alte posibilităţi de ocupare a orbitalilor. În cîmp tetraedric, există diferenţe numai pentru ionii cu configuraţia d^3, d^4, d^5, d^6.

Din studiul datelor spectrale, electronice de absorbţie a complecşilor octaedrici s-a stabilit că: în aşezarea electronilor în cîmp slab şi puternic de simetrie octaedrică şi tetraedrică, deosebiri se observă la configuraţiile d^4, d^5, d^6 şi d^7, în cîmp octaedric şi d^3, d^4, d^5 şi d^6, în cîmp tetraedric.

Tabelul 10.8

Ocuparea cu electroni a orbitalelor t_2 *şi* e.

Electroni d	Cimp slab (spin maxim) e	Cimp slab (spin maxim) t_2	n	Cimp intens (spin minim) e	Cimp intens (spin minim) t_2	n
1	↑		1	↑	–	1
2	↑ ↑		2	↑ ↑	–	2
3	↑ ↑	↑	3	↑↓ ↑	–	1
4	↑ ↑	↑ ↑	4	↑↓ ↑↓	–	0
5	↑ ↑	↑ ↑ ↑	5	↑↓ ↑↓	↑	1
6	↑↓ ↑	↑ ↑ ↑	4	↑↓ ↑↓	↑ ↑	2
7	↑↓ ↑↓	↑ ↑ ↑	3	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑ ↑	3
8	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑ ↑	2	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑ ↑	2
9	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑	1	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑	1

Diferente

d^3, d^4, d^5, d^6

Tabelul 10.9

Ocuparea cu electroni a orbitalelor t_{2g} și e_g.

Electroni d	Cîmp slab (spin maxim) (liber) t_{2g}	e_g	n*	M.B.	Cîmp intens (spin minim) (cuplat) t_{2g}	e_g	n*	M.B.
1	↑	-	1	1,73	↑	-	1	1,73
2	↑ ↑	-	2	2,83	↑ ↑	-	2	2,83
3	↑ ↑ ↑	-	3	3,88	↑ ↑ ↑	-	3	3.88
4	↑ ↑ ↑	↑	4	4,90	↑ ↑ ↑ ↑	-	2	2,83
5	↑ ↑ ↑	↑ ↑	5	5,92	↑↓ ↑↓ ↑		1	1,73
6	↑↓ ↑ ↑	↑ ↑	4	4,90	↑↓ ↑↓ ↑↓		0	0
7	↑↓ ↑↓ ↑	↑ ↑	3	3,88	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑	1	1,73
8	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ ↑	2	2,93	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ ↑	2	2,83
9	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑	1	1,73	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑	1	1,73

n = electroni impari ; *M.B. = magnetoni Bohr* *Diferențe* d^4, d^5, d^6, d^7

Valorile lui Δ_0 depind de natura liganzilor și a generatorilor de complecși ; variază puțin pentru ionii metalelor tranziționale din aceeași serie, la același *NO*, dar crește de la seria $3d^n < 4d^n < 5d^n$ cu creșterea *NO* pentru un ligand dat. Δ_0 are valori mici pentru liganzii generatori de cîmp electrostatic slab și valori mari pentru cei generatori de cîmp electrostatic puternic. În funcție de efectul produs ca generator de cîmp electrostatic asupra unui ion dat, liganzii au fost aranjați de către Fajans și Tsuchida, în ordinea crescîndă a parametrului de scindare Δ_0, în următoarea serie, numită *seria spectrochimică* (tabelul 10.10).

Tabelul 10.10

Seria spectrochimică.

$J^- < Br^- < SCN^- \simeq Cl^- < NO_3^- < F^- < OH^- \simeq ONO^- \simeq HCOO^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^-$
$EDTA^{4-} < Py \simeq NH_3 < en < dien \simeq trien \simeq dipy < o\text{-}phen\ NO_2^- \ll CN^-$

Analog a fost stabilită următoarea serie spectrochimică a ionilor metalici pentru un ligand dat :

$$Mn(II) < Co(II) \sim Ni(II) < V(II) < Fe(III) < Cr(III) \sim V(III) < Co(III)$$

10.5.3. METODA CÎMPULUI DE LIGANZI

MCL admite că între ionul metalic central și liganzi există atît interacțiuni electrostatice cît și covalente, stările electronilor, putînd fi determinate cu ajutorul *metodei orbitalilor moleculari*. În acest scop ținînd seama de modurile permise de combinare a orbitalilor atomici se determină din *OA* ale ionului generator de complex și cele ale liganzilor, schema orbitalilor moleculari ai complexului.

10.6. IZOMERIA COMBINAȚIILOR COMPLEXE

Tipurile de izomerie mai frecvent întîlnite la combinațiile complexe sînt *izomeria spațială (stereoizomeria* sau *izomeria stereochimică), izomeria de legătură, de coordinare,* de *ionizare* și de *hidratare* (tabelul 10.11 și fig. 10.6).

Tabelul 10.11

Tipuri de izomerie mai frecvent întîlnite la combinații complexe

Izometrie	*Exemple*		
Geometrică	$[M_{a_4b_2}]^{n\pm}$	$[CrX_4(NH_3)_2]^-$;	$[Cr(NH_3)_4X_2]^+$
	$[M(AA)_{a_2b_2}]^{n\pm}$	$[Cr(en)X_4]^-$;	$[Cr(COO)(NH_3)_4]^+$
	$[M(AA)_{ab}]^{n\pm}$	$[Cr(en)_2X_2]^+$;	$[Cr(COO)_2(NH_3)_2]^-$
Legătură	M—SCN Tiocianato combinații	$[Co(SCN)_6]^{3-}$;	$[Cr(SCN)_6]^{3-}$
	M—NCS Izotiocianato combinații	$[Co(NCS_6]^{3-}$;	$[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]^-$
	$M-NO_2$ Nitrocombinații	$[Co(NO_2)_6]^{3-}$	
	M—ONO Nitrito combinații		
Coordinare	$[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ și $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$ $[Pt^{II}(NH_3)_4][Pt^{IV}Cl_6]$ și $[Pt^{IV}(NH_3)_4Cl_2)][Pt^{II}Cl_4]$		
Ionizare	$[Co(NH_3)_5NO_3]SO_4$ și $[Co(NH_3)_5SO_4]NO_3$ $[Co(en)_2(NO_2)Cl]$ (SCN) ; $[Co(en)_2(NO_2)(SCN)]Cl$ și $[Co(en)_2(SCN)Cl](NO_2)$		
Hidratare	$[Cr(H_2O)_6Cl_3$; $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ și $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ Violet — Verzui — Verde $[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]Br_2$ și $[Co(NH_3)_4Br_2]Cl \cdot H_2O$		
Optică	$[Me(AA)_3]^{n\pm}$; $[Me(AA)_2a_2]^{n\pm}$; $[Me(AA)_2\,ab]^{n\pm}$ $[Me(AA)a_2b_2]^{n\pm}$		

* a, b = liganzi monodentați, molecule neutre sau anioni;
(A, B) = liganzi didentați, asimetrici.

Izomeria spațială se datorește pozițiilor diferite în spațiu pe care le ocupă anumite grupe funcționale, în raport cu un element de simetrie spațială a moleculei; este de două feluri *geometrică* și *optică*. Liganzii de același fel pot fi așezați în poziții alăturate, *izomerie cis* sau pe diagonale unul față de altul, *izomerie trans* (fig. 10.6). Izomerul cis, la rîndul său, poate exista sub două forme *„cu simetrie la oglindă"* (fig. 10.6, *c*), *(enantiomeri sau antipozi optici)*.

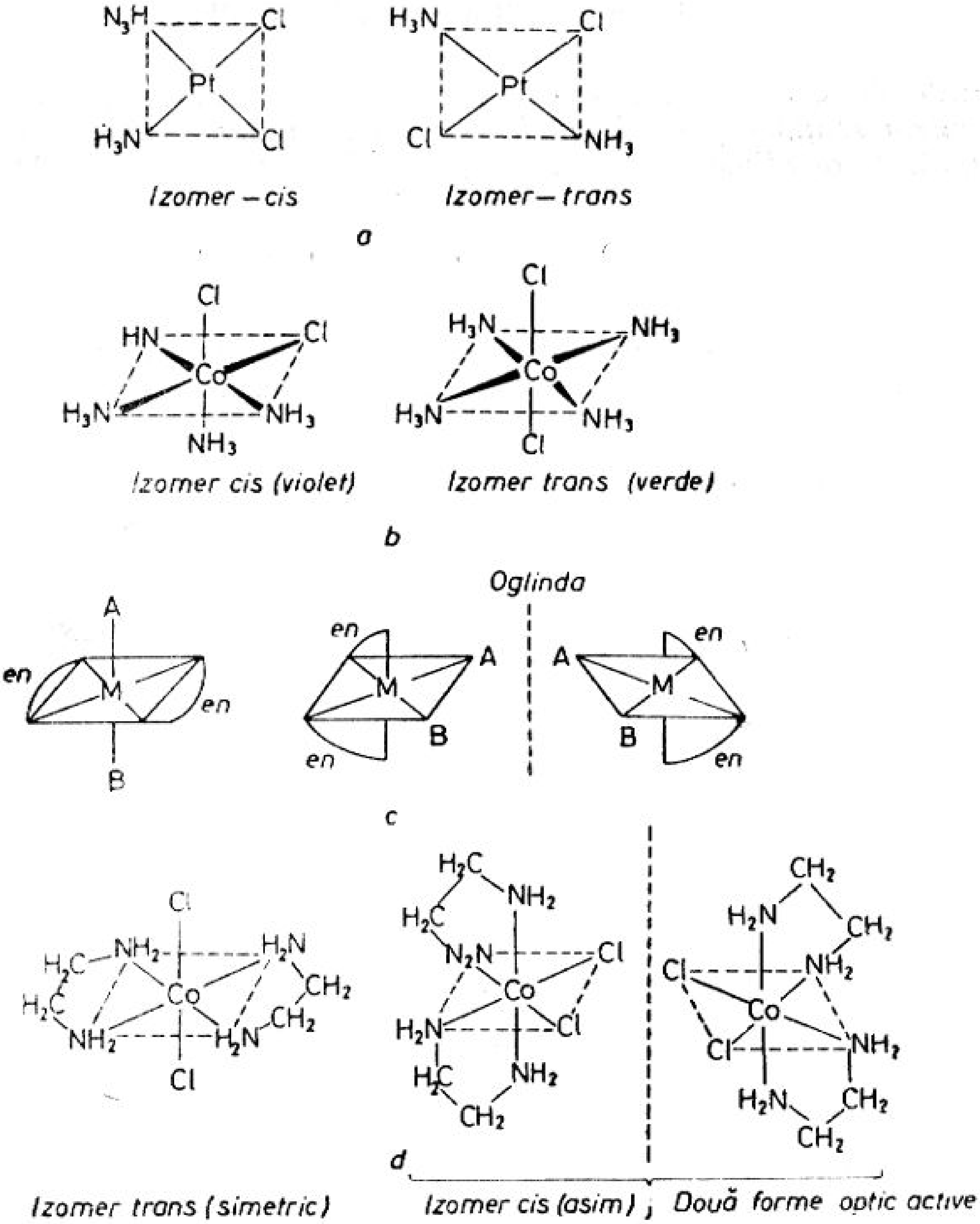


Fig. 10.6. Izomeria geometrică la complecşi tetraedrici :
a — la complecşi tetraedrici ; *b* — la complecşi octaedrici ; *c, d* — izomerie optică şi geometrică la complecşi octaedrici cu liganzi chelatici.

Două molecule de ligand monodentat din poziţia *cis* a unei combinaţii complexe pot fi substituite cu o moleculă de ligand didentat (etilendiamină, acid oxalic etc), în timp ce o moleculă de ligand didentat poate substitui o singură moleculă de ligand monodentat în cazul izomerilor *trans*.

Izomerii geometrici diferă prin unele proprietăţi fizico-chimice (culoare, solubilitate, *pt*, stabilitate, reactivitate etc), în timp ce izomerii optici au aceleaşi proprietăţi fizico-chimice, dar diferă prin cele optice.

Capacitatea elementelor de a forma combinaţii complexe, în funcţie de aşezarea lor în sistemul periodic poate fi urmărită în figura 10.7. Contribuţii însemnate la studiul combinaţiilor complexe în ţara noastră au fost aduse de G h. S p a c u (1883—1955), R a d u C e r n ă t e s c u (1894—1958), R a l u c a R i p a n (1893—1975), împreună cu şcolile de chimie din Bucureşti, Cluj-Napoca, Iaşi şi Timişoara.

H $1s^{1}$																	He $1s^{2}$
Li × $2s^{1}$	Be × $2s^{2}$											B o $2s^{2}2p^{1}$	C o $2s^{2}2p^{2}$	N o $2s^{2}2p^{3}$	O $2s^{2}2p^{4}$	F $2s^{2}2p^{5}$	Ne $2s^{2}2p^{6}$
Na × $3s^{1}$	Mg × $3s^{2}$											Al o $3s^{2}3p^{1}$	Si o $3s^{2}3p^{2}$	P o $3s^{2}3p^{3}$	S o $3s^{2}3p^{4}$	Cl o $3s^{2}3p^{5}$	Ar $3s^{2}3p^{6}$
K $4s^{1}$	Ca × $4s^{2}$	Sc × $3d^{1}4s^{2}$	Ti × $3d^{2}4s^{2}$	V × $3d^{3}4s^{2}$	Cr ×‡ $3d^{5}4s^{1}$	Mn × $3d^{5}4s^{2}$	Fe × $3d^{6}4s^{2}$	Co ‡ $3d^{7}4s^{2}$	Ni ‡XX $3d^{8}4s^{2}$	Cu ‡XX $3d^{10}4s^{1}$	Zn ‡ $3d^{10}4s^{2}$	Ga o $4s^{2}4p^{1}$	Ge oʒ $4s^{2}4p^{2}$	As oʒ $4s^{2}4p^{3}$	Se o $4s^{2}4p^{4}$	Br o $4s^{2}4p^{5}$	Kr $4s^{2}4p^{6}$
Rb $5s^{1}$	Sr × $5s^{2}$	Y × $4d^{1}5s^{2}$	Zr × $4d^{2}5s^{2}$	Nb × $4d^{4}5s^{1}$	Mo × $4d^{5}5s^{1}$	Tc × $4d^{6}5s^{1}$	Ru ‡XX $4d^{7}5s^{1}$	Rh ‡XX $4d^{8}5s^{1}$	Pd ‡XX $4d^{10}5s$	Ag ‡XX $4d^{10}5s^{1}$	Cd ‡XX $4d^{10}5s^{2}$	In o $5s^{2}5p^{1}$	Sn oʒ $5s^{2}5p^{2}$	Sb oʒ $5s^{2}5p^{3}$	Te o $5s^{2}5p^{4}$	I o $5s^{2}5p^{5}$	Xe $5s^{2}5p^{6}$
Cs $6s^{1}$	Ba × $6s^{2}$	La × $5d^{1}6s^{2}$	Hf × $5d^{2}6s^{2}$	Ta × $5d^{3}6s^{2}$	W × $5d^{4}6s^{2}$	Re × $5d^{5}6s^{2}$	Os ‡XX $5d^{6}6s^{2}$	Ir ‡XX $5d^{7}6s^{2}$	Pt ‡XX $5d^{9}6s^{1}$	Au ‡XX $5d^{10}6s^{1}$	Hg ‡XX $5d^{10}6s^{2}$	Tl XX $6s^{2}6p^{1}$	Pb oʒ $6s^{2}6p^{2}$	Bi oʒ $6s^{2}6p^{3}$	Po $6s^{2}6p^{4}$	At $6s^{2}6p^{5}$	Rn $6s^{2}6p^{6}$
Fr $7s^{1}$	Ra $7s^{2}$	Ac $6d^{1}7s^{2}$															
				Ce × $4f^{1}5d^{1}6s^{2}$	Pr ×	....	Yb ×	Lu × $4f^{14}5d^{1}6s^{2}$									
				Th × $5f^{1}6d^{1}7s^{2}$	Pa × $5f^{2}6d^{1}7s^{2}$	U × $5f^{3}6d^{1}7s^{2}$	....	Lw $5f^{14}6d^{1}7s^{2}$									

Fig. 10.7. Tendința elementelor a forma complecși, după așezarea lor în sistemul periodic:

XX — formează complecși stabili cu liganzi conținînd ca atom donor halogeni, sulf, fosfor, carbon;
≠ — formează complecși cu liganzi conținînd ca atom donor azotul;
X — formează complecși cu liganzi, conținînd ca atom donor oxigenul; se cunosc și fluorocomplecși.
ʒ — formează complecși cu liganzi conținînd ca atom donor sulful;
o — formează complecși cu liganzi conținînd ca atom donor de obicei oxigenul.

10.7. CARBONILI METALICI

10.7.1. CARACTERIZARE

Combinaţiile complexe ale vanadiului şi ale metalelor tranziţionale din subgrupele VI, VII şi VIII avînd ca liganzi oxidul de carbon, se numesc *carbonili metalici* sau *metal carbonili*. Au formula generală $M_x(CO)_y$ şi se pot clasifica în: *mononucleari*, $M(CO)_x$, *polinucleari*, $M_x(CO)_y$, *heteronucleari* cu 2 sau mai multe metale diferite în moleculă, *metal carbonili anionici*, $M(CO)_x^{2-}$, *metal carbonili cationici*, $M(CO)_n^{+}$ şi *complecşi micşti cu carbonili* $MX(CO)L_2$.

În tabelul 10.12 sînt indicate unele proprietăţi ale carbonililor metalici.

Tabelul 10.12

Unele proprietăţi ale carbonililor metalici

Grupa	V–*b*	VI–*b*	VII–*b*	VIII–b		
Mononucleari	$V(CO)_6$ Cristale ng. 70°C d.	$Cr(CO)_6$ Crist. inc. 130–150°C d. $Mo(CO)_6$ Crist. inc. 180°C d. $W(CO)_6$ 180°C d.	Nu se cunosc la Mn, Tc, Re	$Fe(CO)_5$ lich. gb. *pf.* 103°C $Ru(CO)_5$ lich. inc. $Os(CO)_5$ lich. inc. *pt.* –15°C	Nu se cunosc pentru Co, Rh, Ir	$Ni(CO)_4$ lich. inc. *pf.* 43°C Nu se cunosc la Pd, Pt.
Dinucleari	Nu se cunosc V, Nb, Ta	Nu se cunosc	$Mn_2(CO)_{10}$ crist.gb. *pt.* 154°C $Tc_2(CO)_{10}$ crist. inc. $Re_2(CO)_{10}$ Crist. inc. *pt.* 177°C	$Fe_2(CO)_9$ Crist. gb. 90°C $Ru_2(CO)_9$ Crist. port. *pt.* 150°C d $Os_2(CO)_9$ Crist. gb. *pt.* 224°C	$Co_2(CO)_8$ Crist. port. *pt.* 51°C $Rh_2(CO)_8$ Crist. port. *pt.* 76°C $Ir_2(CO)_8$ Crist. gb. *pt.* 76°C	Nu se cunosc la Ni, Pd, Pt
Polinucleari	Nu se nosc V, Nb, Ta	Nu se cunosc	Nu se cunosc	$Fe_3(CO)_{12}$ Crist. viol. *pt.* 140°C d. $Ru_3(CO)_{12}$ Crist. viol. $Os_3(CO)_{12}$ Crist. gb. *pt.* 224°C	$Co_4(CO)_{12}$ Crist. negre *pt.* 60°C $Rh_4(CO)_{12}$ Crist. roşii *pt.* 150°C $Ir_4(CO)_{12}$ Crist. port. $Rh_6(CO)_{16}$ Crist. inc.	Nu se cunosc la Ni, Pd, Pt

gb = galben; inc. = incolor; port. = portocaliu; viol. = violet; *d* = cu descompunere
ng. = negru; *pt.* = punct de topire, *pf.* = punct de fierbere

10.7.2. STRUCTURĂ

Molecula de: $:\overset{(-)}{C}\equiv\overset{(+)}{O}:$, cu configuraţia electronică indicată (3.2.4.2) poate fi coordinată la atomul metalic, ca grupă terminală (a) sau sub formă de punte bi sau trimetalică (b, c), (fig. 10.8).

În carbonilii metalici legătura metal-oxid de carbon este o legătură dublă formată dintr-o componentă σ donoare, oxid de carbon metal şi o componentă π, donoare inversă, metal-oxid de carbon (fig. 10.9).

Această modalitate evită acumularea unui exces de densitate electrică la atomul metalic şi întăreşte legătura metal-ligand. La majoritatea carbonililor metalici, metalul tinde să realizeze configuraţia gazului rar, care urmează metalului în sistemul periodic, acceptînd atîţia electroni de la ligand cît îi sînt necesari pentru completarea la 18 electroni a stratului de valenţă, adică pentru realizarea configuraţiei $(n-1)\ d^{10}np^6$ (*regula celor 18 electroni*, tabelul 10.13).

Tabelul 10.13

Carbonili metalici (regula celor 18 electroni)

Carbonil	*Metal*	*Electroni de valenţă*	*Contribuţia ligandului*	*Bilanţul electronilor la atomul metalic*
$Cr(CO)_6$	Cr	6	$6 \times 2 = 12$	$6 + 12 = 18$
$Fe(CO)_5$	Fe	8	$5 \times 2 = 10$	$8 + 10 = 18$
$Ni(CO)_4$	Ni	10	$4 \times 2 = 8$	$10 + 8 = 18$
$(CO)_5Mn-Mn(CO)_5$	Mn	7	$2 \times 5 = 10$	$7 + 10 + 1 = 18$
$(CO)_4Co-Co(CO)_4$	Co	9	$2 \times 4 = 8$	$9 + 8 + 1 = 18$

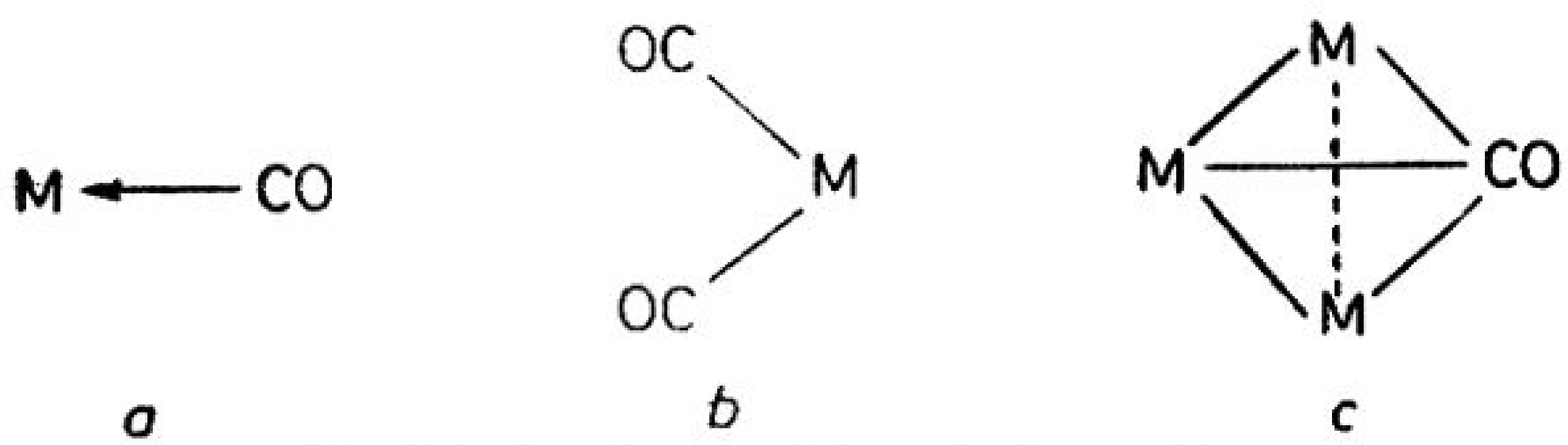


Fig. 10.8. Coordinarea CO la carbonili metalici:
a — ca grupă terminală; *b* — în puncte bimetalică; *c* — în puncte trimetalică.

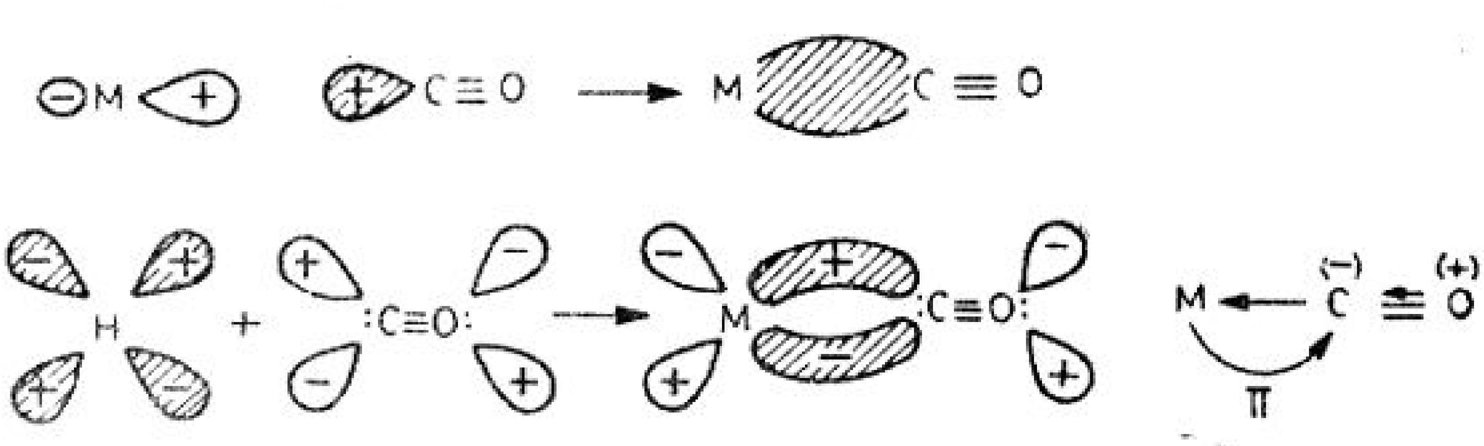
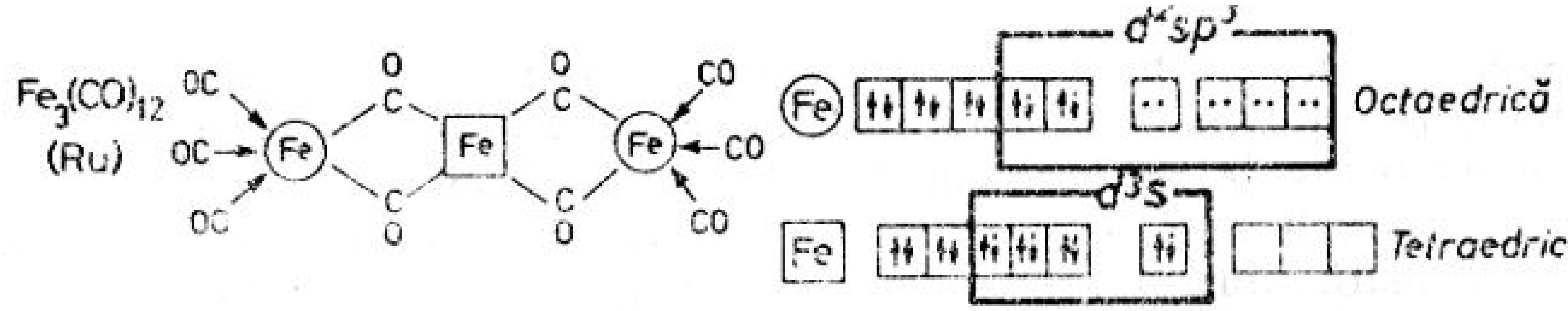
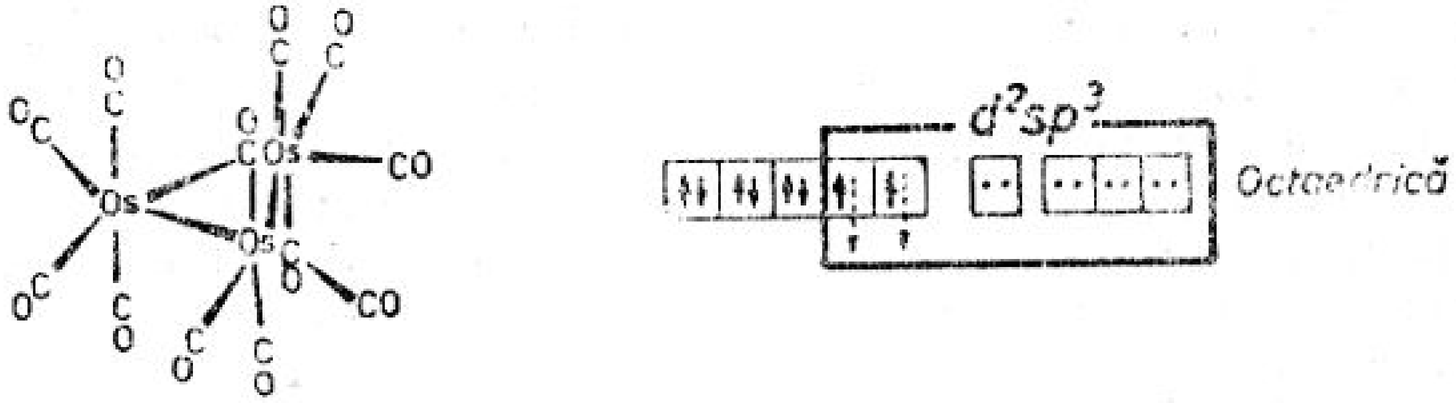
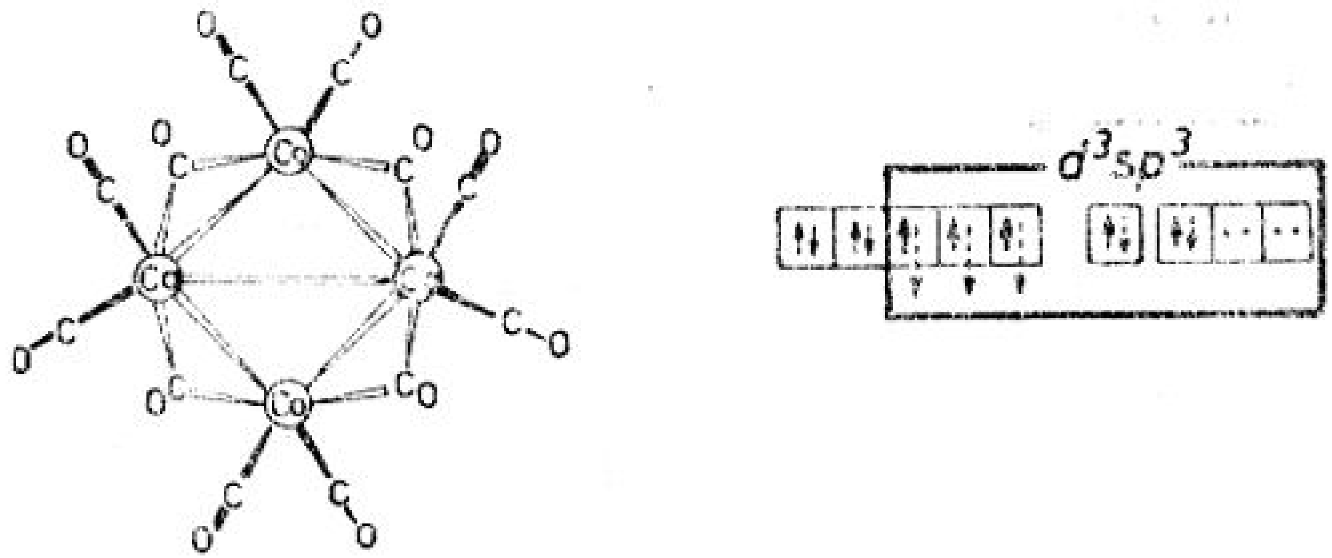
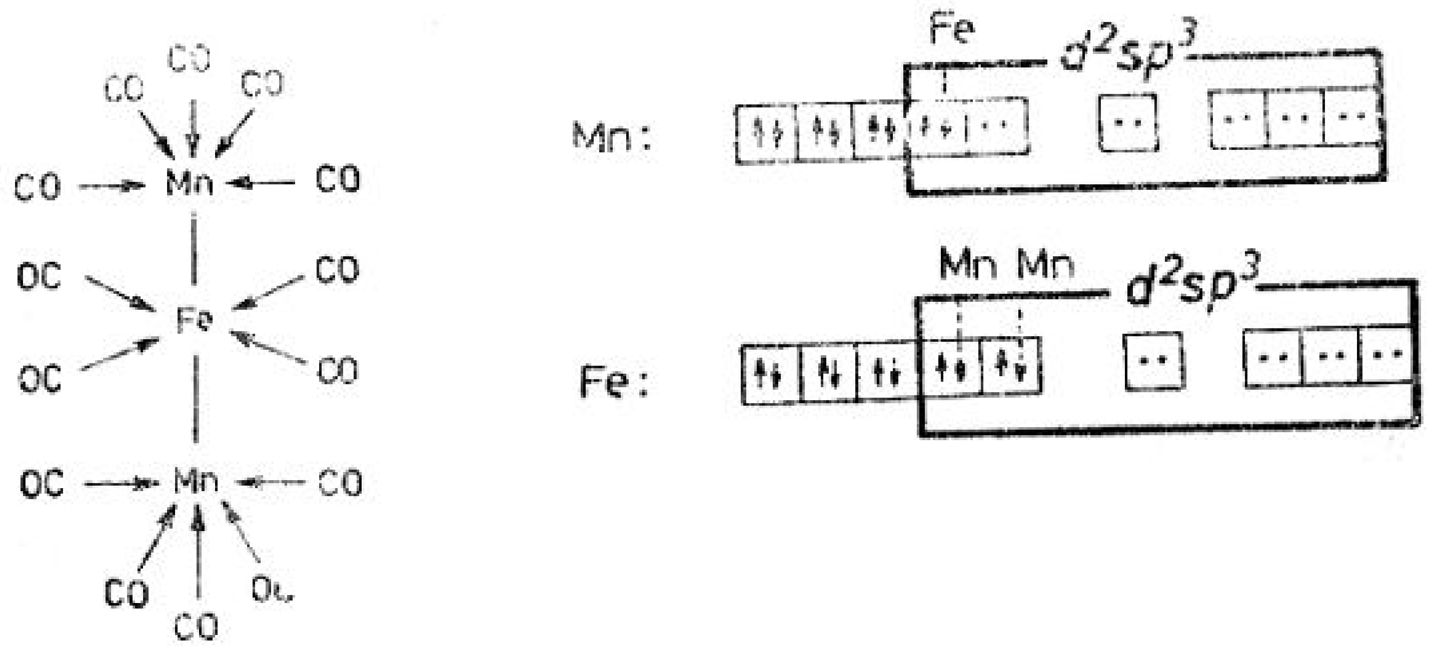


Fig. 10.9. Formarea legăturii:
a — σ (M←CO); *b* — a legăturii π (M→CO).

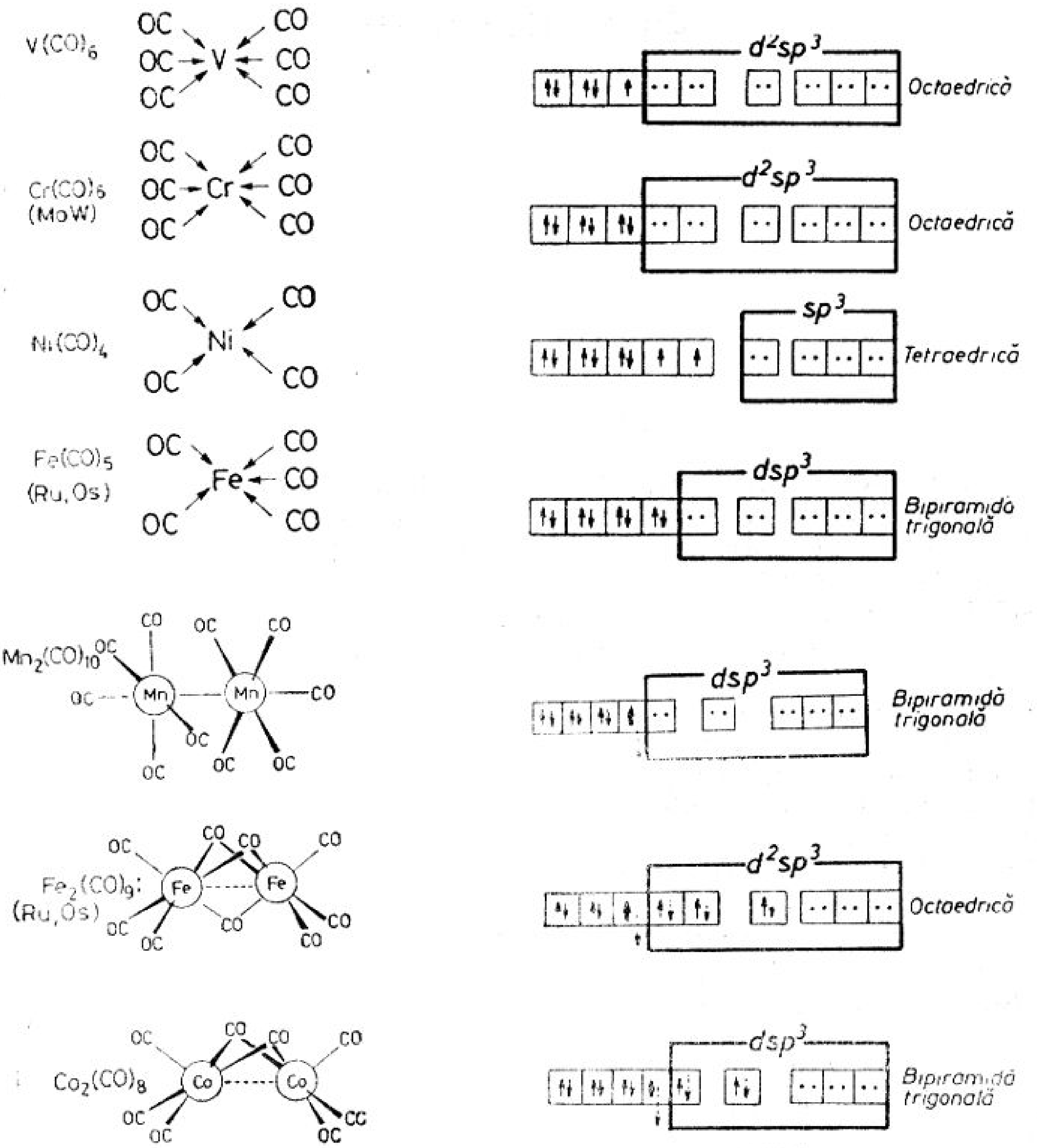








Metalele tranziționale cu Z impare formează cu CO specii chimice cu un electron neîmperechiat sau se dimerizează formînd legături M—M prin împerecherea electronilor impari ; astfel se comportă Mn, Tc, Re, Co, Rh, Ir cu Z impar, care nu formează carbonili mononucleari, ci numai polinucleari.



Structura carbonililor metalici este indicată în tabelul 10.14; prezența legăturilor metal-metal în carbonili polinucleari îi includ în cadrul combinațiilor *cluster* (23.2). Se cunosc și halogenuri ale carbonilor metalici, de tipul: $H_{1-2}[M_x(CO)_y]$, $M_x(CO)_yX_z$, asupra cărora nu insistăm.

Partea a doua

CHIMIA NEMETALELOR

11

NEMETALE

11.1. CARACTERIZARE GENERALĂ

Elementele situate în grupele principale în dreapta diagonalei care poate fi trasată de la bor (grupa a III-a) la astatin (grupa a VII-a) sînt *nemetale*, caracterizate prin următoarele proprietăţi generale:

1) Formează 1/5 din totalul elementelor naturale şi se găsesc în toate stările de agregare: gaze (F_2, Cl_2, O_2, N_2), lichide (Br_2) şi solide (I_2, At_2, S_8, Se_8, Te_8, P_4, As_4, Sb_4, C, Si şi B) formînd molecule covalente bi, tetra şi octoatomice.

2) În stare cristalină formează cu atomi de acelaşi fel, structuri care respectă regula $8-N$ legături (n = numărul grupei) din care cauză *NC* al cristalelor nemetalelor este egal cu numărul de oxidare normal al elementului, cu excepţia oxigenului şi azotului, cu tendinţă însemnată de a forma legături multiple şi a borului, cu o structură mai neuzuală în care atomii sînt uniţi prin legături tricentrice (18.3.1).

3) Cu excepţia halogenilor, Si, Ge, Bi şi Te, pot exista în mai multe modificaţii alotropice: B, C, Si, P, As, Se, Te şi Bi formează polimeri.

4) Au configuraţia electronică exterioară: ns^2np^{2-5}, exceptînd borul ($2s^22p^1$), dispunînd numai de electroni s şi p ca electroni de valenţă, în număr egal cu numărul grupei, din care cauză au caracter electronegativ, care scade în grupe şi creşte în perioade cu creşterea lui Z. Electronegativitatea nemetalelor variază de la 2,0 la bor, la 3,5 la oxigen şi 4,0 la fluor şi prezintă o scădere însemnată la trecerea de la perioada a doua la a treia.

5) În soluţie apoasă formează numai anioni.

6) Cu oxigenul formează oxizi acizi gazoşi, lichizi sau solizi cu caracter de anhidride (15.3.2.1).

7) Cu hidrogenul formează hidruri covalente polare sau nepolare (EH_{8-n}), substanţe gazoase, exceptînd apa, lichidă în condiţii normale (13.2.2). Energia legăturii nemetal-hidrogen scade în grupe şi creşte în perioade cu creşterea lui Z.

8) Numărul de oxidare *(NO)* maxim al nemetalelor este egal cu numărul grupei şi este dat de totalitatea electronilor s şi p, cu excepţia fluorului, care funcţionează constant cu $NO = -1$, oxigenul -2 în oxizi, -1 în peroxizi (Na_2O_2), $-1/2$ în superoxizi (KO_2) şi $+2$ în difluorurile de polioxigen, O_nF_2 (14.4).

Tabelul 11.1

Răspîndirea nemetalelor în natură

Gazele rare	*Hidrogenul*	*Fluorul*	*Clorul*	*Bromul*	*Iodul*	*Oxigenul*
Aerul atmosferic ~ (Ar 1%) Gaze naturale (He)	Apă, Hidrocarburi (Spațiul interstelar)	Fluorită, CaF_2 Criolită $Na_3[AlF_6]$ Apatită $[Ca_5(PO_4)_3F]$	Sare gemă NaCl Carnalit $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ Silvinit $KCl \cdot NaCl$	Bromuri (Na^+, K^+, Mg^{2+}) Apa de mare (0,006% Br) Apa de sondă (~ 0,5% Br^-) Brom-carnalită $MgBr_2 \cdot KBr \cdot 6H_2O$	Ioduri (Na^+, K^+) Alge marine (~ 2,5 mg/l) Apă de sondă (~ 7–50 g/m³) Ape de spălare a $NaNO_3$, sub formă de $NaIO_3$, 0,1%	50% din totalul elementelor 21% vol, 23% g în aerul atmosferic. Apă, carbonați, silicați etc.
Sulful	*Seleniul*	*Telurul*	*Azotul*	*Fosforul*	*Arsenul*	*Stibiul*
Pirită, FeS_2 Calcopirită $FeCuS_2$ Galenă, PbS Blendă, ZnS Gips, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ Anhidrit, $CaSO_4$ Celestină, $SrSO_4$ Baritină, $BaSO_4$	Insoțește sulful în pirite	Silvanită $AuAgTe_4$ Hesită Ag_2Te	Aerul atmosferic 78% vol. Salpetru de Chile și de India $NaNO_3$, KNO_3	Apatită $[Ca_5(PO_4)_3F]$ Fosforită $Ca_3(PO_4)_2$ Vivianit $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ Vavelit $4AlPO_4 \cdot 2Al(OH)_3 \cdot 9H_2O$ Monazit $CePO_4$	Realgar As_4S_4 Auripigment As_2S_3 Lölingită $FeAs_2$ Mispickel FeAsS Smaltină, $CoAs_2$. Cobaltină, CoAsS Proustită, Ag_3AsS_3	Stibină Sb_2S_3 Pirargirită Ag_3SbS_3 Fahlerze Cu_3SbS_3

Bismutul	*Carbonul*	*Siliciul*	*Borul*
Bismutină Bi_2S_3 Ocru de bismut Bi_2O_3	Diamant Grafit Cărbuni fosili Piatră de var Marmură Calcită $CaCO_3$ Magnezită, $MgCO_3$ Dolomită $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ Sideroză $FeCO_3$ Aerul atmosferic ($CO_2 \sim 0,03\%$)	25% din totalul elementelor SiO_2, silicați	Kernitul $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ Borax $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ Borocalcită $CaB_4O_7 \cdot 4H_2O$ Boronatrocalcita $NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$ Colemanită $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$

9) Azotul, oxigenul, sulful, seleniul și halogenii formează compuși stabili la *NO* minime: −3, respectiv −2 și −1, în timp ce B, C și P la *NO* maxime, egal cu numărul grupei. În aceleași grupe, începînd cu elementele din perioadele mari, mai ales a 5-a și a 6-a, *NO* inferioare, +1, în grupa a III-a, +2 în grupa a IV-a, +3 în grupa a V-a și +4 în grupa a VI-a, sînt mai stabile comparativ cu *NO* maxime.

10) Energia de legătură nemetal-oxigen, nemetal-fluor și nemetal-nemetal scade în perioade și crește în grupe cu creșterea lui *Z*.

11) B, C, N, O și F, capi de grupe ai nemetalelor, se deosebesc de restul elementelor din grupe. Borul se aseamănă mai mult cu siliciul, element așezat în diagonală în sistemul periodic *(asemănare diagonală)*.

12) Poloniul și astatinul au caracter radioactiv.

11.2. RĂSPÎNDIRE ÎN NATURĂ

Cu excepția oxigenului, hidrogenului, azotului, gazelor rare, sulfului și carbonului, care se găsesc în natură și în stare liberă, nemetalele se găsesc, pe planeta noastră, numai sub formă de combinații, în proporții care scad de la oxigen 49,4% și siliciu 25,75% la radon $4,10^{-17}\%$ (tabelul 11.1).

11.3. METODE GENERALE DE OBȚINERE

Din combinațiile lor nemetalele pot fi *obținute prin următoarele metode generale:*

1) disocierea termică a unor combinații (H_2, O_2, N_2, X_2);

2) oxidarea hidracizilor sau halogenurilor (Cl_2, Br_2, J_2, S_8);

3) reducerea oxizilor (P_4, As_4, Sb_4, S_8, B, Si);

4) electroliza în soluție apoasă a acizilor (H_2SO_4) *sau a bazelor* (NaOH) pentru O_2 și H_2, a *soluțiilor apoase* de clorură de sodiu pentru clor, sau a unui amestec $HF \cdot KF$ (*pt* 72°C) pentru fluor (v. tab. 11.2).

Tabelul 11.2

Metode generale de obținere a nemetalelor

H_2	*1)* *Electroliza apei*; *2)* $CH_4 + H_2O_{(g)} \rightarrow CO + 3H_2$; $CH_4 + 2H_2O_{(g)} \rightarrow CO_2 + 4H_2$; *3)* $3Fe + 4H_2O_{(g)} \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2$; *4)* $Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$; $Fe + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2$; *5)* $Al + 2NaOH + 6H_2O \rightarrow 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2$; *6)* $CaH_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2 + Ca(OH)_2$.
F_2	*1)* *Electroliza* $KF \cdot 2HF$ (*pt* 72°C)
$X_2 = Cl_2$, Br_2, I_2	*1)* $4HCl + O_2 \xrightarrow{CuCl_2} 2Cl_2 + 2H_2O$; $4HX + O_2 \rightarrow 2X_2 + 2H_2O$ ($X = Br, I$) *2)* $2KMnO_4 + 16HX \rightarrow 5X_2 + 2MnX_2 + 2KX + 8H_2O$; $2KMnO_4 + 10NaX + 8H_2SO_4 \rightarrow 5X_2 + 2MnSO_4 + 5Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$ ($X = Cl, Br, I$) *3)* $K_2Cr_2O_7 + 14HX \rightarrow 3X_2 + 2CrX_3 + 2KX + 7H_2O$ $K_2Cr_2O_7 + 6NaX + 7H_2SO_4 \rightarrow 3X_2 + 3Na_2SO_4 + 3H_2O + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$ *4)* $NaXO_3 + 5NaX + 3H_2SO_4 \rightarrow 3X_2 + 3Na_2SO_4 + 3H_2O$ *5)* $2NaX + 2H_2SO_4$ *(conc)* $\rightarrow X_2 + Na_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$ *6)* $2NaBr(I) + Cl_2 \rightarrow Br_2(I_2) + 2NaCl$ *7)* $2NaIO_3 + 5SO_2 + 4H_2O \rightarrow I_2 + Na_2SO_4 + 4H_2SO_4$
O_2	*1)* *Electroliza apei*; *2)* $HgO \xrightarrow{500°C} 2Hg + O$; $2BaO_2 \xrightarrow{700°C} 2BaO + O_2$ *3)* $NaXO_n \xrightarrow{t°C} NaX + n/2O_2$; $KNO_3 \xrightarrow{t°C} KNO_2 + 1/2O_2$; *4)* $2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5O_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$
N_2	*1)* Distilarea fracționată a aerului lichid. *2)* $NH_4NO_2 \xrightarrow{70°C} N_2 + 2H_2O$; $(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t°C} N_2 + Cr_2O_3 + 4H_2O$ *3)* $2NH_3 + 3Br_2 \rightarrow N_2 + 6HBr$
P_4	*1)* $Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C \xrightarrow{1300°C} P_4 + 6CaSiO_4 + 10CO$
$E = As$, Sb, Bi	$E_4O_6 + 6C \xrightarrow{t°C} E_4 + 6CO$; $Bi_2O_3 + 3C \rightarrow 2Bi + 3CO$
Si	$SiO_2 + 2Mg \xrightarrow{t°C} Si + 2MgO$; $SiI_4 \xrightarrow{t°C} Si + 2I_2$
B	$B_2O_3 + 3Mg \xrightarrow{t°C} 2B + 3MgO$; $2BBr_3 \xrightarrow{t°C} 2B + 3Br_2$

12

GRUPA A VIII-A PRINCIPALĂ A SISTEMULUI PERIODIC. GAZELE RARE

(Heliul, neonul, argonul, kriptonul, xenonul și radonul) (Tabelul 12.1)

12.1. CHIMIA GAZELOR RARE

1. *Configurația electronică de* dublet (He), respectiv de octet electronic (ns^2np^6) a *gazelor rare (nobile, aerogene)* explică marea lor inerție chimică în condiții normale, concretizată pînă în 1962 de cunoașterea unui număr redus de compuși, *hidrați* și *deuterați* de tipul: $E \cdot 6H_2O$, respectiv $E \cdot D_2O$ (E = Ar, Kr, Xe) cît și a unor compuși de adiție cu fenolul $Xe \cdot 2C_6H_5OH$ sau de incluziune, de tipul *clatraților*.

Obținerea de către N. Bartlett (1962) a *hexafluoroplatinatului* (V) *de xenon*, $Xe[Pt^{V}F_6]$, analog $O_2^+[PtF_6]$, ca urmare a potențialelor de ionizare ale $O_2 \rightarrow O_2^+$ și $Xe \rightarrow Xe^+$ cu valori aproape identice (12,2 eV respectiv 12,13 eV), prin acțiunea directă a Xe asupra PtF_6, a deschis calea obținerii de noi compuși ai gazelor rare (tab. 12.2).

2. Xenonul reacționează cu fluorul la încălzire și presiune normală (XeF_2) sau ridicată (6—50 at XeF_4, XeF_6) și formează XeF_n ($n = 2, 4, 6$), în urma stabilirii unor echilibre între Xe, F_2 și fluoruri:

$$Xe \xrightarrow{+F_2} XeF_2 \xrightarrow{+F_2} XeF_4 \xrightarrow{+F_2} XeF_6.$$

3. Fluorurile xenonului sînt compuși termodinamic stabili, deoarece energia legăturii Xe—F (~ 31 kcal/mol) este numai puțin inferioară energiei de legătură F—F (37,5 kcal/mol). La încălzire disociază termic în elementele componente, iar cu apa hidrolizează, mai ușor în mediu bazic, decît în mediu slab acid, conform reacțiilor:

$$2XeF_2 + 2H_2O \rightarrow 2Xe + 4HF + O_2; \quad XeF_4 + 2H_2O \rightarrow Xe + O_2 + 4HF;$$

$$XeF_6 + H_2O \rightarrow XeOF_4 + 2HF; \quad XeOF_4 + 2H_2O \rightarrow XeO_3 + 4HF$$

4. Fluorurile xenonulu i sînt reduse de hidrogen, metale inclusiv Hg Pt, la Xe:

$$XeF_4 + Pt \rightarrow PtF_4 + Xe$$

5. Cu *acizii* Lewis formează aducți de tipul 1 : 1; 1 : 2 sau 2 : 1, de exemplu: $XeF_2 \cdot MF_5$; $XeF_2 \cdot 2MF_5$ și $2XeF_2 \cdot MF_5$, care pot fi formulați ca fluorocomplecși: $XeF^+ \cdot MF_6^-$; $XeF^+ \cdot M_2F_{11}^-$, respectiv $Xe_2F_3^+ \cdot MF_6^-$, în care M = P, As, Sb, I, Nb, Os, Ir, Pt.

6. Au caracter oxidant și fluorurant; oxidează Ag^+ la Ag^{2+}, HX la X_2, BrO_3^- la BrO_4^-, IO_3^- la IO_4^-, Co^{2+} la Co^{3+}; Ce^{3+} la Ce^{4+}, SF_4 la SF_6, apa la oxigen etc.

$$XeF_4 + 4KI \rightarrow Xe + 2I_2 + 4KF; \quad XeF_2 + NaIO_3 + H_2O \rightarrow NaIO_4 + Xe + 2HF$$

XeF_2 este un bun agent de fluorurare al hidrocarburilor aromatice.

Tabelul 12.1

Unele proprietăți ale gazelor rare

Proprietăți *Numărul atomic*	*Heliul* 2	*Neonul* 10	*Argonul* 18	*Kriptonul* 36	*Xenonul* 54	*Radonul* 86
Configurație electronică	$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^23p^6$	$4s^24p^6$	$5s^25p^6$	$6s^26p^6$
Rază atomică, Å	0,93	1,31	1,74	1,89	2,09	2,14
Masa atomică	4,0026	20,183	39,948	83,80	131,10	222,0
pt, °C	−269,7	−248,6	−189,4	−157,3	−111,9	− 71
pf, °C	−269	−246	−186	−152	−108	− 61,9
d (gaz)	0,1380	0,163	1,387	2,841	4,448	6
d (lichid)	0,126	1,2	1,4	2,6	3,1	4,4
Solubilitate în apă, $ml \cdot l^{-1}$ (20°C)	13,8	14,7	37,9	73	110,9	—
ΔH *vap*, kcal/mol	0,020	0,431	1,50	2,16	3,02	3,92
ΔH *topire*, kcal/mol	0,005	0,080	0,28	0,39	0,55	0,65
EI (eV)	24,58	21,56	15,76	14,00	12,13	10,75
Energia de promovare, eV $ns^2np^6 \to ns^2np^5\ (n+1)s$	—	16,6	11,5	9,9	8,3	6,8
Polarizabilitate $\times 10^{-24}$ cm³	0,202	0,392	1,629	2,460	4,000	5,419
NO	—	—	—	+2	+2, +4, +6, +8	+2

Tabelul 12.2

Compuși ai gazelor rare

NO	Compus	Proprietăți	pt °C	Structură	Observații
II*	XeF_2	Cristale incolore	140	Liniară	Hidrolizează la $Xe + O_2$ $d(Xe-F)$ $g = 1,977$ (s) 2,00
	$XeF_2 \cdot 2SbF_5$	Cristale galbene	63	—	—
	KrF_2	Cristale incolore	—	—	Sublimă ~ 0°C foarte reactiv
IV	XeF_4	Cristale incolore	114	Plan pătratică	Stabil $\Delta H_f^{298} = -284$ KJ mol^{-1} $d(Xe-F)(g) = 1,94$
	$XeOF_2$	Cristale incolore	90		Foarte puțin stabil
VI	XeF_6	Cristale incolore	47,7	Octaedru deformat	Stabil $\Delta H_f^{298} = -402$ KJ mol^{-1} $d(Xe-F)$ g = 1,91
	$CsXeF_7$	Solid inclor	—	—	Descompunere > 50 °C
	Cs_2XeF_8	Solid, galben	—	—	Stabil la 400°C
	$XeOF_4$	Lichid incolor	−28	Piramidă pătratică	Stabil
	XeO_3	Cristale incolore		Piramidă trigonală	Exploziv, $\Delta H_f^{298} = +402$ KJ mol^{-1}, stabil în soluție
	$nK^+[XeO_3F^-]_n$	Cristale incolore		Piramidă pătratică	
	XeO_4^{2-}	Cristale incolore			
VIII	XeO_4	Gaz incolor		Tetraedru	Exploziv
	XeO_6^{4-}	Cristale incolore		Octaedru	Sînt cunoscuți și anionii $HXeO_6^{3-}$, $H_2XeO_6^{2-}$, $H_3XeO_6^-$; $<(OXeO) = 87-88:8$ $d(Xe-O)$Å $= 1,84-1,86$

* Se cunosc și $XeCl_2$, $KrF_2 \cdot 2SbF_5$, RnF_2.

7. Hexafluorura de xenon reacționează ușor cu SiO_2 și cu fluorurile alcaline (exceptînd LiF) și formează XeF_7^- și XeF_8^{2-}:

$$2XeF_6 + SiO_2 \rightarrow 2XeOF_4 + SiF_4; \quad XeF_6 + nMeF \rightarrow MeXeF_{6+n} \qquad (n = 1,2),$$

iar M = Xe, Rb, Cs; Heptafluoroxenații (VI) disociază termic în XeF_6 și XeF_8^{2-}.

8. Se cunosc și alți compuși ai gazelor rare ca: KrF_2, KrF_4, RnF_2, $XeCl_2$, $Xe(ClO_4)_2$, $Xe(SO_3F)_2$ etc.

12.2. OXIZII ȘI OXOACIZII XENONULUI

1. *Xenonul* formează *doi oxizi* XeO_3 și XeO_4, *anhidride ale acidului xenic* (VI), H_2XeO_4, respectiv *xenic* (VIII) sau *perxenic* H_4XeO_6.

2. Energia de legătură Xe—O de aproximativ 20 kcal/mol, inferioară legăturii Xe-F(~ 31 kcal/mol și superioară legăturii Kr-F(~ 12 kcal/mol)

explică stabilitatea inferioară a oxizilor, oxoacizilor şi oxosărurilor xenonului. Diferenţa de stabilitate a oxizilor, oxoacizilor şi oxosărurilor xenonului comparativ cu XeF_n se datorește nu numai energiei de legătură $Xe-F >$ $> Xe-O$, dar şi energiei mai mari a moleculei de fluor, comparativ cu molecula de oxigen.

3. *Trioxidul de xenon*, XeO_3, obţinut prin hidroliza blîndă a XeF_4 şi XeF_6, formează cristale incolore, higroscopice, termodinamic nestabile, care se descompune cu explozie. Are caracter de anhidridă şi caracter oxido-reducător predominînd caracterul oxidant:

$$XeO_3 + H_2O \rightarrow H_2XeO_4$$

În soluţie apoasă Xe(VI) suferă o reacţie de dismutaţie şi este oxidat de ozon la Xe(VIII):

$$4H_2XeO_4 + 2H_2O \rightarrow 3H_4XeO_6 + Xe; \quad XeO_3 + O_2O \rightarrow XeO_4 + O_2$$

4. *Tetroxidul de xenon*, XeO_4, obţinut conform reacţiei, este un gaz incolor, nestabil şi exploziv:

$$Ba_2XeO_4 + 2H_2SO_4 \xrightarrow{(-5°C)} XeO_4 + 2BaSO_4 + 2H_2$$

are caracter de anhidridă şi de oxidant puternic, fiind mai stabil sub formă de *xenaţi* (VIII), *(perxenaţi)*, $Na_4XeO_6 \cdot 6H_2O$, $K_4XeO_6 \cdot 9H_2O$, $Ca_2XeO_6 \cdot 1,5H_2O$. În soluţie apoasă perxenatul de sodiu hidrolizează şi formează ionul $HXeO_6^{3-}$, care suferă următoarele reacţii de protonare:

$$HXeO_6^{3-} + H^+ \rightarrow H_2XeO_6^{2-} \xrightarrow{+H^+} H_3XeO_6^-$$

Perxenaţii sînt oxidanţi puternici; oxidează Mn (II) la Mn (VII), Cr(III) la Cr(VI), I la I(VII) etc.:

$$5Na_4XeO_6 + 8Mn(NO_3)_2 + 6H_2O \rightarrow 8HMnO_4 + 5Xe + 16NaNO_3 + 4NaOH.$$

12.3. STRUCTURA COMPUŞILOR GAZELOR RARE

Natura legăturilor chimice în compuşii gazelor rare poate fi explicată admiţînd existenţa unor hibridizări de tipul sp^3d^n sau cu ajutorul teoriei *OM*.

În primul caz trecerea de la configuraţia de octet a xenonului $5s^25p^6$ la configuraţiile: $5s^25p^55d^1 \rightarrow 5s^25p^45d^2 \rightarrow 5s^25p^35d^3 \rightarrow 5s^15p^35d^4$, *ca urmare a unor tranziţii electronice* $p \rightarrow d$ *şi* $s \rightarrow d$, *ar explica formarea compuşilor gazelor rare*, aşa cum rezultă din datele centralizate în tabelul 12.3 şi figura 12.1.

Tabelul 12.3

Stereochimia unor compuşi ai gazelor rare

Compus	*Număr de legături*	*Perechi de electroni neparticipanţi*	*Hibridizare*	*Configuraţie spaţială*
XeF_2	2	3	sp^3d	Liniară
XeF_4	4	2	sp^3d^2	Planară
XeF_6	6	1	sp^3d^3	Octaedru deformat
XeO_3	3	1	sp^3	Piramidă trigonală
XeO_4^{2-}	4	1	sp^3d	
XeO_4	4	0	sp^3	Piramidă tetragonală
$XeOF_4$	5	1	sp^3d	
XeO_6^{4-}	6	0	sp^3d^2	Octaedrică

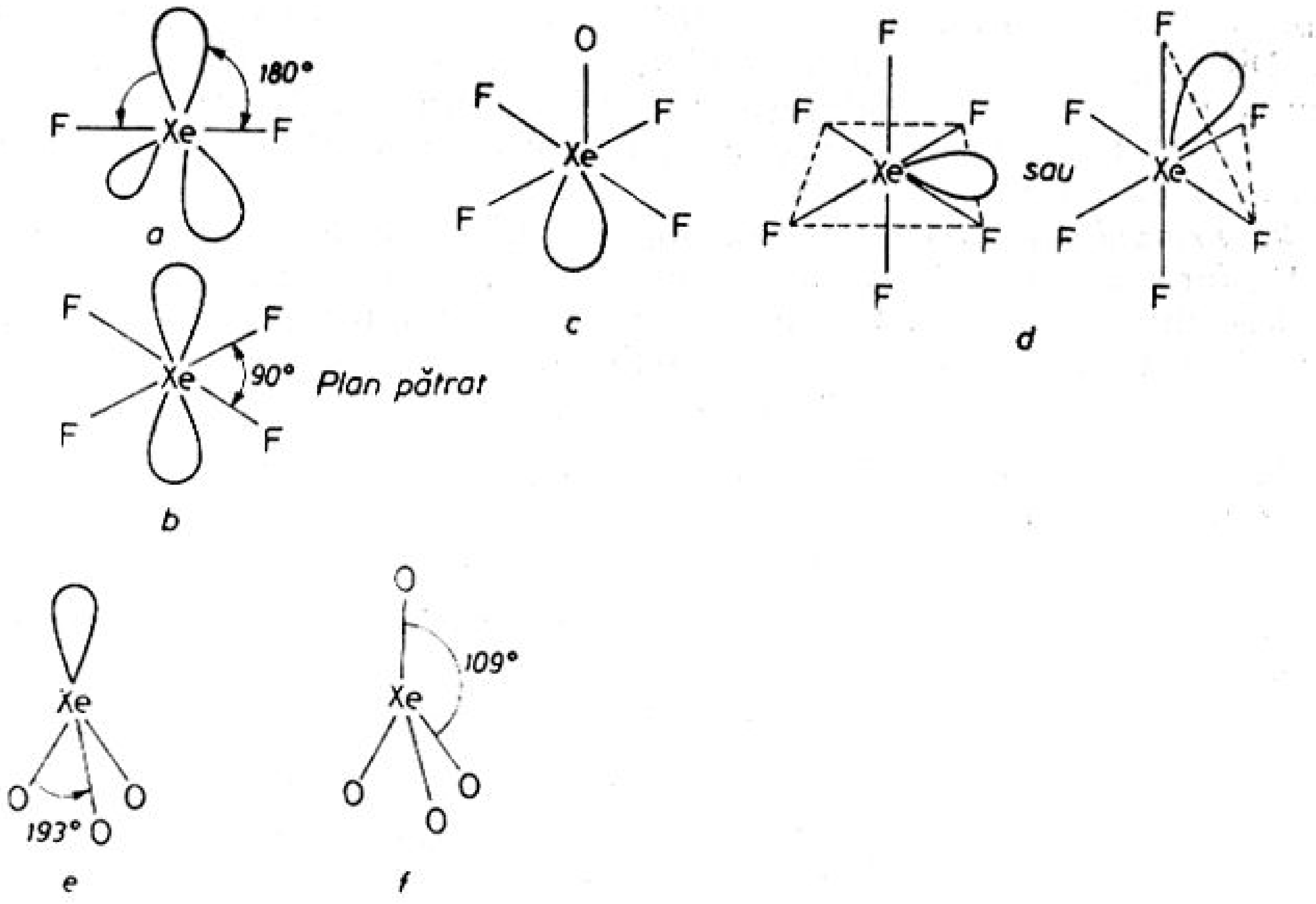


Fig. 12.1. Structura unor compuși ai xenonului:
a — XeF_2; *b* — XeX_4; *c* — $XeOF_4$; *d* — XeF_6; *e* — XeO_3; *f* — XeO_4

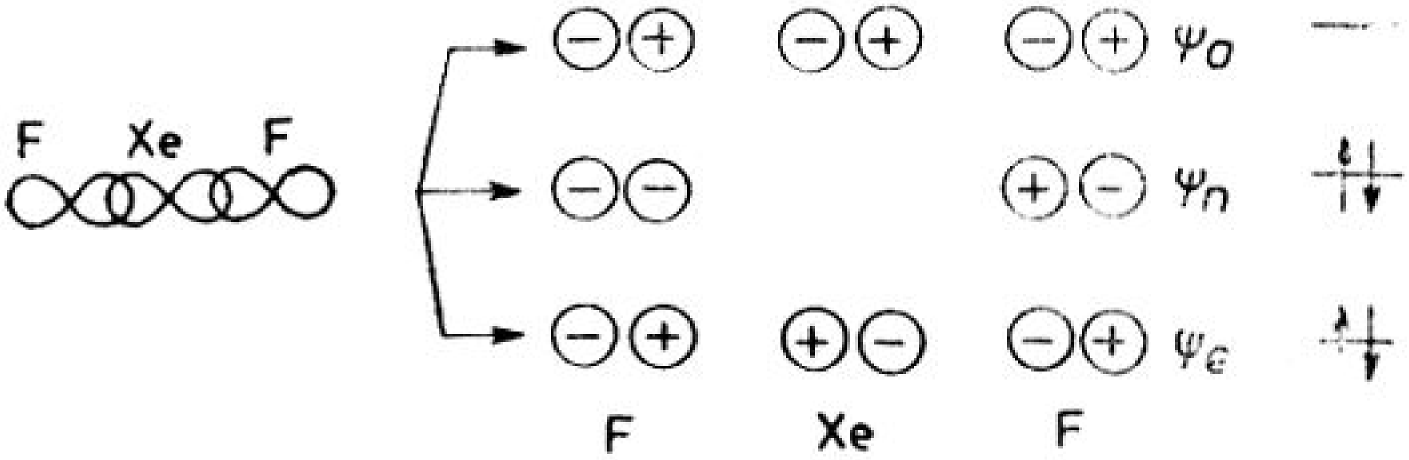


Fig. 12.2. Diagrama orbitalilor moleculari ai diflorurii de xenon (orbital molecular tricentric)

Conform teoriei *OM* cele două legături Xe — F din XeF_2 se formează prin interpătrunderea a 2*OA* 2*p* ocupați cu cîte un electron a fiecărui atom de fluor, cu un *OA* 5*p* a Xe ocupat cu doi electroni (fig. 12.2). În acest mod patru electroni de valență se repartizează într-un *OM* tricentric, ocupat cu 4 electroni (3*c* + 4*e*), format prin CL*OA* a celor trei *OA* (1 *OA* 5*p* a Xe + + 2*OA* 2*p* ale F).

13

HIDROGENUL: Z = 1; H = 1,008

13.1. CHIMIA HIDROGENULUI

1. Ionizarea atomului de hidrogen (tab. 13.1) cu configuraţia electronică $1s^1$, se poate face prin *cedarea sau acceptarea unui electron*, conform schemelor:

$$H - 1\bar{e} \rightarrow H^+;\ \Delta H = 313\ \text{kcal/mol} = 13{,}59\,\text{eV};$$

$$H + 1\bar{e} \rightarrow H:^-;\ \Delta H = -16{,}4\ \text{kcal/mol} \simeq 0{,}71\ \text{eV}.$$

Tabelul 13.1

Unele constante fizice ale hidrogenului

pt: $-257{,}3\,°C = 15{,}9$ K
pf: $-252{,}8\,°C = 20{,}3$ K
d: 0,0899 g/l
Temperatură critică: $-239{,}8°$
Presiune critică: 12,8
Volum critic, cm^3: 68
Solubilitate în apă (18 °C): 0,0185 vol/l
Potenţial de ionizare: 13,595 eV
Afinitate pentru electroni: 0,715 eV,
Electronegativitate: 2,1.

Energia necesară formării H^+ este foarte mare şi depăşeşte chiar prima treaptă de ionizare a Xe (12.1) din care cauză nici un element şi nici o substanţă compusă nu poate atrage complet electronul atomului de hidrogen pentru a forma ionul H^+; în soluţie apoasă H^+ se găseşte hidratat formînd ionul *hidroniu (oxoniu)* H_3O^+, caracteristic acizilor protonici. Cedînd un electron, hidrogenul manifestă un caracter puternic reducător. Formarea ionului de *hidrură* H^-, incolor, analog ionului F^- şi Cl^-, întîlnit în hidrurile metalelor puternic electropozitive, necesită o energie mult mai mică. Acceptînd un electron, hidrogenul manifestă un caracter slab oxidant.

2. *Formare de legături covalente.* Avînd un singur electron, atomul de hidrogen poate forma o singură *covalenţă* în compuşii săi cu nemetalele, cu care formează *hidruri covalente* (13.2.2). Energia legăturii H—Nemetal creşte în perioade şi scade în grupe cu creşterea lui *Z*.

3. *Formare de legături de hidrogen,* cu elementele cu electronegativitatea $\geqslant 3{,}0$ (3.3.1).

4. *Formare de legături tricentrice* ocupate cu 4 electroni $(3c + 4e)$ caracteristice hidrurilor borului (18.3.1), aluminiului (22.2.2.1.).

5. *Hidrogenul reacţionează* şi formează cu nemetale *hidruri covalente* (13.2.2); cu metale *hidruri ionice* (13.2.1) sau *hidruri interstiţiale* (13.2.3) şi cu substanţe compuse. Astfel hidrogenul *reduce oxizii nemetalelor şi metalelor* cu $\Delta H \leqslant -68{,}3$ kcal/mol, la oxizi cu *NO* inferioare, sau la elementele respective:

$$M_xO_y + H_2 \rightarrow M_xO_{y-1} + H_2O;\ M_xO_y + yH_2 \rightarrow xM + y \cdot H_2O$$

Oxizii cu ΔH imediat superioară căldurii de formare a apei (−68,3 kcal/mol) sînt reduşi numai la temperaturi ridicate (Fe_2O_3, Fe_3O_4, MnO), iar oxizii cu ΔH foarte mari, ca oxizii metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase, Al_2O_3, Cr_2O_3, B_2O_3, SiO_2, P_4O_{10}, nu sînt reduşi de hidrogen.

Hidrogenul deplasează din săruri ionii metalelor cu potenţiale normale pozitive şi se adiţionează la legături multiple, transformînd compuşii nesaturaţi în compuşi saturaţi.

Cu oxidul de carbon, în prezenţă de catalizatori, formează în funcţie de condiţiile de lucru (temperatură, presiune) : metan, hidrocarburi cu compoziţie asemănătoare benzinei sau metanol (17.4.1).

13.2. HIDRURI

Compuşii binari ai hidrogenului cu metale sau nemetale se numesc *hidruri*. Avînd o electronegativitate (2,1), intermediară între bor (2,0) şi carbon (2,5), hidrogenul reacţionează cu majoritatea elementelor (exceptînd gazele rare) şi formează *hidruri ionice, covalente şi interstiţiale* (tab. 13.2).

Tabelul 13.2

Tipurile de hidruri

H																	
Li	Be											B	C	N	O	F	He
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ne
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Ar
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Kr
Cs	Ba	La−Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Xe
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U												
Hidruri ionice :			Hidruri interstiţiale							Hidruri intermediare			Hidruri covalente				

13.2.1. HIDRURI IONICE (SALINE)

Metalele cu electronegativităţi cuprinse între 0,7—1,2 formează cu hidrogenul, *hidruri ionice*, care conţin ionul hidrură $H:^-$; aşa se comportă metalele alcaline, Ca, Sr, Ba, Eu şi Yb.

Hidrura de magneziu are un caracter intermediar între cel ionic şi covalent, iar hidrurile lantanidelor de tip LnH_3, un caracter ionic apropiat.

Hidrurile ionice sînt substanţe solide, incolore, analoage fluorurilor şi clorurilor, deoarece $r_{H:^-} = 1{,}53$ Å este intermediară între $r_{F^-} = 1{,}33$ şi $r_{Cl^-} = 1{,}81$ Å. Energia de reţea şi polarizabilitatea ionului $H:^-$ este apropiată de cele ale Cl^- şi F^-, iar $\Delta H_f \simeq 20-40$ kcal/mol, este inferioară Cl^- şi F^- ionice, din care cauză la încălzire disociată termic sub *pt.* exceptînd LiH cu *pt* 680°C. Stabilitatea termică scade cu creşterea razei M^+ (tab. 13.3), iar reactivitatea lor chimică creşte. Hidrurile ionice de tip MH au structura NaCl(6 :6), iar cele de tip MeH_2, structura $CaCl_2$.

Din punct de vedere chimic hidrurile ionice au: caracter reducător, funcţionează ca *baze* Lewis şi ca liganzi în chimia coordinativă.

Tabelul 13.3

Unele constante ale hidrurilor ionice

	LiH	NaH	KH	RbH	CsH	CaH_2	SrH_2	BaH_2
Căldura de formare, kcal/mol	−21,7	−14,4	−14,2	−20,3	−19,9	−45,1	−42,3	−41,0
Distanţă M−H	2,04	2,44	2,85	3,02	3,19	2,33	3,50	−67
Raza aparentă H^-, Å	1,36	1,47	1,52	1,54	1,52	1,35	1,36	1,34
Căldura de formare, $kJ \cdot mol^{-1}$	91,0	56,6	57,9	47,4	49,9	174,5	177,5	171,5
Structură constantă	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	*hc*	hc	hc

a. Caracterul reducător se explică prin valoarea coborîtă a potenţialului redox $E°$, $H_2/H^- = -2{,}25$ V; astfel reacţionează uşor cu compuşii care conţin H^+ (apă, alcool, acizi) cu degajare de H_2:

$$MH + H_2O \rightarrow MOH + H_2 ; \quad MH + ROH \rightarrow MOR + H_2$$

Reduc sulfaţii la sulfuri, oxizii azotului la amoniac, oxizii şi halogenurile metalice la metalele respective, H_2SO_3 la $H_2S_2O_4$ (15.10.6.1)

$$CaH_2 + MO \rightarrow CaO + M + H_2 ; \quad Na_2SO_4 + 4NaH \rightarrow Na_2S + 2Na_2O + {}_2H_2O$$

b. Caracterul de bază Lewis tare se datoreşte perechii de electroni neparticipanţi ai ionului de H^-; deplasează HO^- şi NH_2^- din apă, respectiv din NH_3.

c. Caracterul de ligand în chimia coordinativă este datorat perechii de electroni neparticipanţi ai ionului $H:^-$; se comportă analog liganzilor generatori de cîmpuri puternice (10.5.2), fiind situat în apropierea ionului CN^-, poziţia sa fiind influenţată de natura liganzilor coordinaţi ionului central.

d. Hidrurile ionice reacţionează cu CO_2 şi formează formiaţi, $HCOOM^I$.

13.2.2. HIDRURI COVALENTE

Nemetalele, cît şi unele metale reprezentative Sn, Pb, Bi formează cu hidrogenul, hidruri covalente de tip EH_{8-n}, unde n=numărul grupei. Sinteza lor din elemente este exotermă pentru HF, HCl, HBr, H_2O, H_2S, NH_3 şi CH_4. Sînt substanţe gazoase, exceptînd apa; Be, B, Al şi Ga formează hidruri deficitare în electroni, din care cauză ele nu pot fi izolate ca monomeri BeH_2 sau BH_3, ci numai ca dimeri B_2H_6 sau polimeri $(AlH_3)_n$ în care aceste molecule simple sînt unite prin legături de trei centre ($3c + 4e$) (18.3). Energia legăturii nemetal − H < H−H, exceptînd H_2O, HF. La încălzire disociază termic, cu atît mai uşor cu cît numărul perioadei nemetalului este mai mare şi al grupei mai mic. *Stabilitatea termică creşte deci în perioadă şi scade în grupă cu creşterea lui Z.* Moleculele lor au un caracter polar care creşte în perioade şi scade în grupe cu creşterea lui Z exceptînd cele de tipul EH_4, nepolare. Au *pf* scăzute (v. fig. 3.24), care creşte în perioade şi grupe cu Z, exceptînd HF, H_2O şi NH_3 cu *pf.* anormal de ridicate comparativ cu hidrurile din grupe, datorită asocierii lor prin legături de hidrogen; căldura

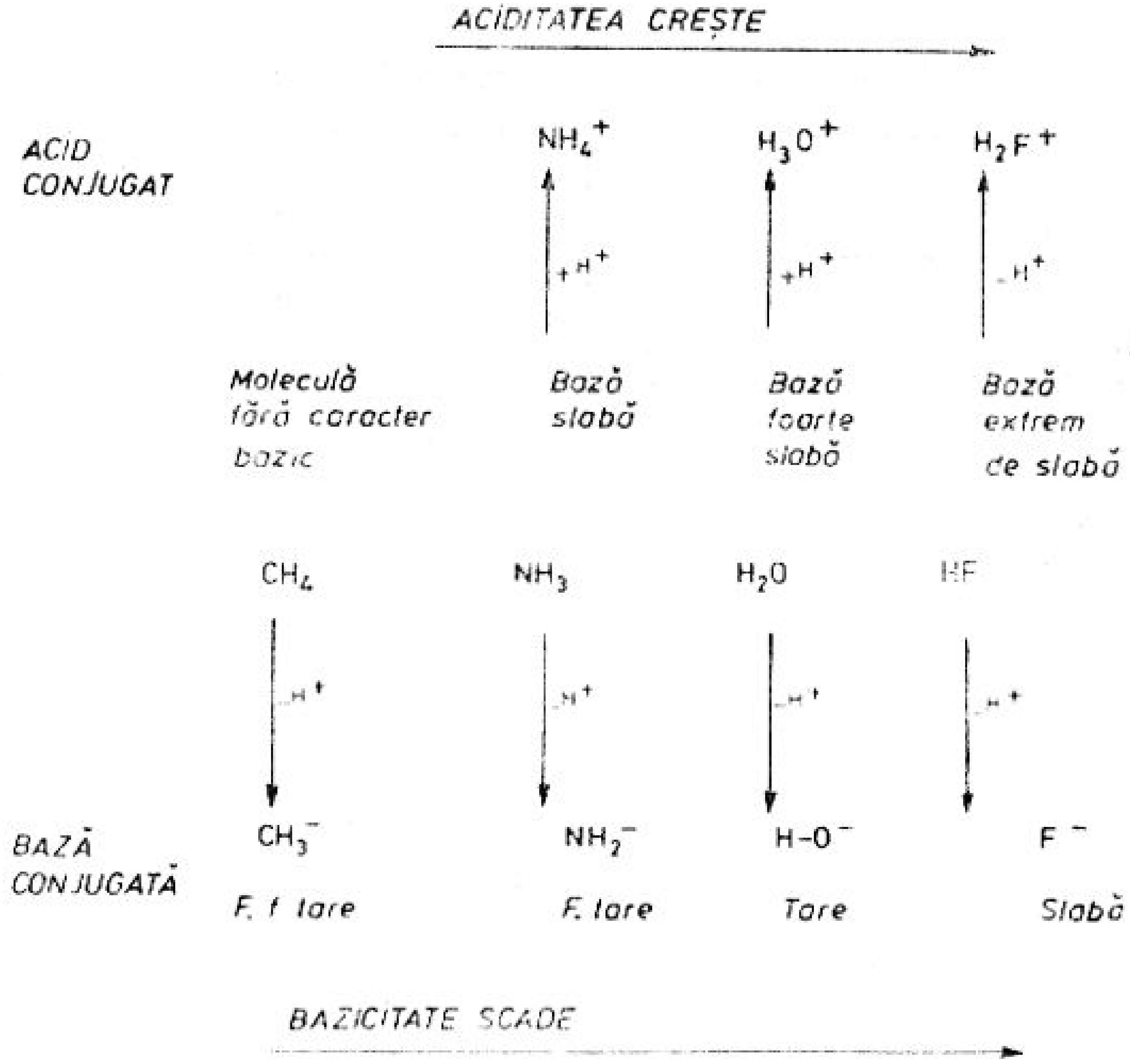


Fig. 13.1. Caracterul acido-bazic al hidrurilor covalente

de vaporizare cu valori ridicate pentru $H_2O > HF > NH_3$, cresc în perioade și în grupe cu creșterea lui Z (v. fig. 3.25).

Din punct de vedere chimic au un caracter acido-bazic, exceptînd cele de tipul EH_4 și un caracter reducător.

a. Caracterul acido-bazic al hidrurilor covalente se datorește tendinței lor de a ceda sau accepta protoni și este indicat în figura **13.1.** *Caracterul bazic* (acceptori ai unui proton) *scade în perioade și în grupe cu creșterea lui Z, datorită creșterii sarcinii nucleare pozitive, Z și a volumului atomului central. Caracterul acid crește în perioade și în grupe cu creșterea sarcinii nucleare, Z, și a razei atomului central, datorită respingerii din ce în ce mai puternice a H^+ de către nucleu, concomitent cu creșterea sarcinii nucleare.*

b. Caracterul reducător al hidrurilor covalente, manifestat prin tendința lor de a ceda electroni și a trece în compuși cu *NO* superioare *variază în mod invers cu stabilitatea lor termică,* adică *scade în perioade și crește în grupe cu creșterea lui Z.*

c. Hidrurile carbonului de tip C_nH_{2n+2}, nu dispun de perechi de electroni neparticipanți și nu manifestă caracter acido-bazic, au un *caracter neutru,* reactivitate inferioară celorlalte hidruri covalente și o *tendință mare de a forma lanțuri sau catene de atomi de carbon.*

13.2.3. HIDRURI INTERSTIȚIALE

Metalele tranziționale formează cu hidrogenul *hidruri interstițiale,* substanțe solide, nevolatile, cu caracter metalic și conductivitate electrică; au o compoziție foarte variată, uneori nestoechiometrică. Moleculele de hidrogen ocupă interstițiile rețelei metalice, care în general nu se modifică,

ci numai se dilată. Acest lucru necesită energii suficiente pentru a desface molecula de hidrogen, căldura de formare a acestor hidruri fiind de ordinul 31—42 kcal/mol, apropiată de aceea a hidrurilor ionice ~ 33—43 kcal/mol H_2.

Tendința metalelor tranziționale de a reacționa cu hidrogenul scade în fiecare serie cu creșterea lui Z, metalele din subgrupa III,*b* prezentînd o reactivitate maximă, iar cele din grupele VIII, I, *b* și II, minimă, exceptînd Pd. Reacția cu hidrogenul este puternic exotermă la metalele din grupele III,*b* și IV,*b* ; căldura de reacție scade la elementele din grupa II,*b* și reacția devine endotermă la metalele din celelalte grupe.

Hidrurile metalelor din grupele III,b a lantanidelor și actinidelor, exceptînd EuH_2 și YbH_2, cu caracter ionic, au o *comportare intermediară între cele interstițiale și ionice.*

13.2.4. HIDRUROCOMPLECȘI

Hidrurile B, Al, Ga și In de tip MeH_3, deficitare în electroni, pot accepta o pereche de electroni neparticipanți a ionului hidrură și formează complexul anionic, MH_4^-, cu hibridizare sp^3 și configurație spațială tetraedrică. Obținerea și proprietățile lor vezi (18.3.2) și (22. 2.2.1)

14

GRUPA A VII-A PRINCIPALĂ A SISTEMULUI PERIODIC (FLUORUL, CLORUL, BROMUL, IODUL ȘI ASTATINUL)

14.1 CARACTERIZARE GENERALĂ

14.1.1. STARE NATURALĂ ȘI PROPRIETĂȚI FIZICE

Nemetalele din grupa a VII-a, *fluorul, clorul, bromul, iodul și astatinul*, cunoscute și sub denumirea de *halogeni*, se găsesc în natură *numai sub formă de halogenuri*, iar în cazul iodului și sub formă de *iodați*, IO_3^-, în concentrații care scad cu creșterea lui *Z*. Principalele minereuri de halogenuri sînt indicate în tabelul 11.1, iar în tabelul 14.1 principalele proprietăți ale halogenilor: În cadrul acestora menționăm *formarea de hidrați:* $Cl_2 \cdot 7{,}3\ H_2O$, $Br_2 \cdot 8{,}5\ H_2O$ și solubilitatea bromului și iodului în soluții concentrate de bromuri sau ioduri alcaline, cu formare de soluții brune, care conțin ionul X_3^- (14.3.1.3) precum și în solvenți organici. *Soluțiile iodului în solvenți organici oxigenați sînt colorate în brun*, datorită formării unui complex de transfer de sarcină în care moleculele solventului acționează ca donori ai unei perechi de electroni, $\overset{(-)}{I_2} \leftarrow \overset{(+)}{\text{Solvent}}$, în timp ce *în solvenți*

Unele proprietăți ale halogenilor

Proprietăți	*Fluor* F	*Clor* Cl	*Brom* Br	*Iod* I	*Astatin* At
Z	9	17	35	53	85
Configurație electronică exterioară	$2s^22p^5$	$3s^23p^5$	$4s^24p^5$	$5s^25p^5$	$6s^46p^5$
Masă atomică	18,449	35,453	79,909	126,904	(210)
Densitate	1,108	1,57	3,14	4,94	
pt °C	−223	−10,3	−7,3	113,7	
pf °C	−188	−34,6	58,8	184,5	
Solubilitate în apă la 20°, mol/l	—	0,09(*g*)	0,210(*l*)	0,002(*s*)	
Raza ionică, X^-, Å	1,31	1,81	1,96	1,16	
Rază covalentă, Å	0,64	0,98	1,14	1,33	
Afinitate față de electroni, eV	4,29	4,02	3,78	3,44	
Electronegativitate (Pauling)	4,0	3,0	2,8	2,5	2,2
Potențial electrochimic, V: X_2/X_2X^-	+2,87	+1,36	+1,07	+0,54	+0,3
Potențial de ionizare, eV	17,5	12,96	11,8	10,44	9,5
Energie de disociere, Kcal	37,5	58,2	46,2	36,1	27,7
Polarizabilitate, cm^3/atom	$1,04 \cdot 10^{24}$	$3,66 \cdot 10^{-24}$	$4,77 \cdot 10^{-24}$	$7,10 \cdot 10^{-24}$	
Afinitate față de H	——— Scade ——→				
Izotopi naturali	—	35,37	39	79,81	
Răspîndire în scoarța terestră, atomi %	0,027	0,19	$6,10^{-4}$	$6,10^{-6}$	

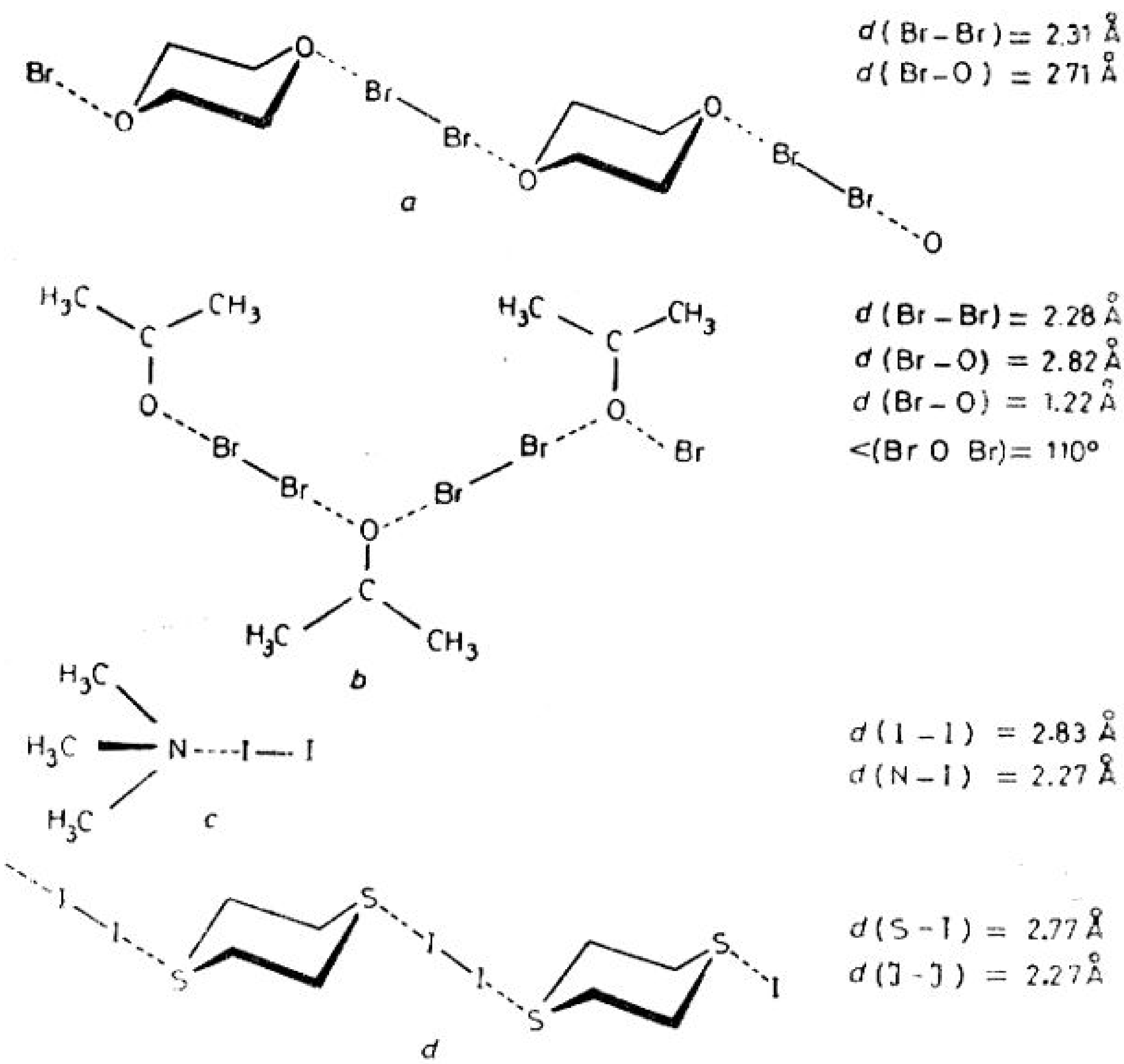


Fig. 14.1. Parametrii structurali ai unor aducți ai halogenilor cu *baze* Lewis: *a* — cu eteri; *b* — cu cetone; *c* — cu amine; *d* — cu sulfuri organice.

organici neoxigenați, incapabili să acționeze ca donori de perechi de electroni, sînt *colorate în violet ca și vaporii.*

Halogenii formează aducți cu *baze* L e w i s ca: eteri, sulfuri organice, cetone și amine, cu structură în lanț, conținînd unități liniare halogen-halogen, cu distanțe analoage cu cele existente în moleculele respective libere (fig. 14.1).

Stabilitatea aducților este atribuită existenței a două structuri limită (1) și (2), (X—X : B (1) X—X :$^-$ B$^+$ (2); structura (2) predomină.

Iodul formează *cu amidonul, la rece,* un *compus de incluziune* de *tip canal, colorat în albastru;* la încălzire la 70—80 °C culoarea dispare și reapare la rece.

În *stare gazoasă halogenii* sînt constituiți din *molecule diatomice,* X_2, *covalente nepolare,* a căror stabilitate termică scade de la Cl_2 la I_2 (tabelul 14.2). Stabilitatea inferioară a F_2 se explică prin repulsia superioară a perechilor de electroni neparticipanți a celor doi atomi, cu raze inferioare celorlalți halogeni, cît și posibilității formării, în ultimul caz, a unor legături π (*pd*), care stabilizează legătura prin participarea unui *OA d* vacant și a unui *OA p*, ocupat cu 2 electroni.

Tabelul 14.2

Stabilitatea termică a moleculelor halogenilor

	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
Disociere, %, la 1475 °C	33,6	0,23	2,05	13,0
Energia de disociere, kcal/mol	37,5	56,9	45,2	35,4

14.1.2. PROPRIETĂȚI CHIMICE

Halogenii cu 7 electroni de valență în ultimul strat și cu configurația electronică: $ns^2 np^5$ sau [↑↓] (ns^2) [↑↓|↑↓|↑] (np^5) își pot completa octetul prin ionizare sau prin formare de legături covalente.

1. *Ionizarea halogenilor* are loc conform schemei:

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{X}}\cdot + 1e^- \rightarrow :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{X}}:^-.$$

Completîndu-și octetul prin cîștigarea unui electron, halogenii manifestă un caracter oxidant, care scade în grupă cu creșterea lui *Z*, ca urmare a scăderii energiei de ionizare și afinității față de hidrogen de la F_2 la I_2 (v.tab. 14.1). Cîștigînd un electron, halogenii funcționează cu $NO = -1$ în halogenurile metalelor cu caracter electropozitiv puternic sau mijlociu, care au caracter ionic.

2. *Formarea de legături covalente. Halogenii își pot completa octetul electronic și prin formare de legături covalente.* În stare fundamentală *formează, conform regulii covalenței* lui S i d w i c k, 8—7 = 1, *o singură covalență nepolară* $:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{X}} - \ddot{\underset{\cdot\cdot}{X}}:$ sau polară $\overset{(+)}{H} - \overset{(-)}{:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{X}}:}$.

Prin activarea atomilor, aceste elemente *pot forma*, cu excepţia fluorului, *compuşi tri, penta sau heptacovalenţi*, întîlniţi în compuşii halogenilor între ei, datorită unor tranziţii electronice $p \rightarrow d$ sau $s \rightarrow d$ şi trecînd final în configuraţia : $ns^1\ np^3\ nd^3$.

Fluorul nu dispune de *OA d* şi formează numai compuşi ionici care conţin ionul de fluorură, F^-, incolor şi stabil, sau compuşi monocovalenţi cu o singură legătură σ, prin participarea electronului *p* necuplat din stratul lui electronic exterior ; în compuşii respectivi (HF, F_2O, BF_3, $[BF_4]^-$ etc.), fiecare atom de fluor mai dispune de trei perechi de elecroni neparticipanţi.

Ceilalţi halogeni dispunînd de *OA d*, pot forma în afară de astfel de compuşi şi compuşi cu un număr diferit de legături σ şi π (tabelul 14.3).

Tabelul 14.3

Tipuri de hibridizări în chimia halogenilor

Perechi de electroni în jurul atomului central	*Tipul de hibridizare*	*Legături π*	*Perechi de electroni neparticipanţi*	*Nr de oxidare al atomului central*	*Structura spaţială*	*Exemple*
4	sp^3	1	2	+3	Unghiulară	ClO_2^-
		2	1	+5	Piramidă trigonală	ClO_3^-, BrO_3^-, IO_3^-
		3	0	+7	Tetraedrică	ClO_4^-, IO_4^-
5	sp^3d	0	3	+1	Liniară	ICl_2^-, I_3^-
		0	2	+3	Planară în formă de *T*	ClF_3, BrF_3
		1	1	+5	Tetraedru deformat	IO_2F_2
6	sp^3d^2	0	2	+3	Plan-patratică	ICl_4^-, BrF_4
		0	1	+5	Piramidă patratică	IF_5
		1	0	+7	Octaedrică	IO_6^{5-}
7	sp^3d^3	0	0	+7	Bipiramidă pentagonală	IF_7

Aceste *deosebiri de structură şi comportare a halogenilor se datoresc efectului de ecranare diferit al electronilor interiori asupra electronilor stratului de valenţă*, cît şi *variaţiei razelor lor atomice, care cresc cu Z*. Astfel, electronii de valenţi ai atomului de fluor sînt ecranaţi numai de 2 electroni, cei ai atomului de clor de 10 electroni, iar ai bromului şi iodului de 28, respectiv de 46 electroni ai straturilor interioare. Acest fapt explică scăderea atracţiei electronilor de valenţă de către nucleu cu creşterea lui *Z*, iar diferenţa mare de energie între nivelurile 2*s* şi 2*p* pe de o parte şi 3*d* pe de altă parte la fluor, face imposibilă tranziţia de tip 2*s* sau 2*p* în *OA* 3*d* şi deci imposibilitatea formării de orbitali π (*pd*).

Diferenţa dintre nivelurile de energie ale *OA* 3*s* şi 3*p* faţă de *OA* 3*d*, este mai mică la atomul de clor decît la fluor, din care cauză tranziţiile electronice de tip $3p \rightarrow 3d$ şi $3s \rightarrow 3d$ sînt posibile, iar raza mijlocie a atomului de clor permite o bună interpătrundere a orbitalilor 3*d* ai clorului cu orbitali 2*p* ai oxigenului, favorizînd astfel formarea de orbitali π (*pd*) şi o hibridizare tetraedrică perfectă de tipul spd^2.

Raza mai mare a atomului de brom, cu electronii de valenţă mai ecranaţi, permite într-o măsură mai mică formarea de legături π (*pd*) brom-oxigen, mai slabe comparativ cu cele existente la clor.

La iod, ecranarea electronilor de valenţă de cei din straturile interioare este mult mai pronunţată, iar raza atomică mare (1,23 A°) nu permite decît într-o măsură neînsemnată formarea de legături π (*pd*), din care cauză atomii de oxigen sînt legaţi de iod prin legături σ, care provin de la un atom de iod cu hibridizare sp^3d^2, cu configuraţie octaedrică.

Fluorul şi clorul cu electronegativităţi ridicate 4,0 respectiv 3,0 *participă la formarea de compuşi cu legături de hidrogen* (3.3.1).

3. *Halogenii reacţionează cu nemetale, hidrogen, metale şi substanţe compuse şi formează compuşi exotermi*, cu excepţia compuşilor fluorului cu oxigenul, ai clorului cu oxigenul şi azotul, ai bromului cu oxigenul, azotul şi carbonul, *endotermi*.

Reactivitatea halogenilor scade de la fluor la iod; reactivitatea deosebită a fluorului se datoreşte energiei de legătură mici a moleculei de fluor şi energiei de legătură mari a fluorului cu alte elemente.

4. *Cu nemetalele formează, la temperaturi variabile, halogenuri covalente, nepolare sau polare* de tipul EX_n (14.3). *Cu borul* formează *halogenuri simple* de tipul BX_3 *sau mixte* de tipul $BX_{3-n}Y_n$, compuşi deficitari în electroni, *cu caracter de acid* L e w i s tare, care scade de la BF_3 la BI_3.

Cu carbonul se combină direct numai fluorul şi formează CF_4; siliciul reacţionează cu fluorul la temperatura ordinară, cu clorul şi bromul la încălzire la 400–500°C, iar cu iodul la peste 500°C şi formează halogenuri de tipul SiX_4.

Cu azotul formează indirect NX_3, compuşi nestabili, iar cu P_4, As_4, Sb_4 direct, tri şi pentahalogenuri de tipul EX_3, cu hibridizare sp^3 şi o pereche de electroni neparticipanţi şi EX_5 (X = F, Cl, Br) cu hibridizare sp^3d şi configuraţie de bipiramidă pentagonală.

Cu sulful, Se, Te, fluorul formează compuşi de tipul EF_4, cu hibridizare sp^3d cu o pereche de electroni neparticipanţi şi EF_6 cu hibridizare sp^3d^2, octaedrici; *cu clorul şi bromul* formează numai compuşi de tipul E_2X_2 şi EX_4.

Cu oxigenul nu reacţionează direct, oxizii halogenilor fiind compuşi puternic endotermi, nestabili, exceptînd I_2O_5, slab exoterm (14.8).

Halogenii reacţionează între ei cu atît mai uşor cu cît diferenţa dintre electronegativităţile lor este mai mare şi *formează compuşi binari* de tipul XX'_n (n = 1, 3, 5, 7) (14.6).

Cu gazele rare, Xe, Kr reacţionează numai fluorul (12.1).

5. *Cu hidrogenul* formează prin sinteză directă *hidracizii* respectivi de tipul HX, acizi tari, cu excepţia HF, de tărie mijlocie (14.2).

6. *Cu metalele* formează *halogenuri* cu atît mai uşor cu cît *Z* este mai mic, iar metalele au un caracter electropozitiv mai accentuat. Ag, Cu, Pb, Al, Bi şi alte metale sînt protejate de halogenurile insolubile care se formează izolînd metalul de contact, în continuare cu halogenul respectiv. Perfect

uscat, clorul nu reacţionează cu metalele uzuale, din care cauză poate fi transportat şi păstrat, lichefiat, în bombe metalice (Fe).

Metalele care funcţionează cu *NO* variabile formează cu halogenii, halogenuri de *NO* superioare.

7. *Cu substanţe compuse.*

a) Halogenii reacţionează uşor cu apă conform reacţiilor:

$$F_2 + H_2O = 2HF + 1/2O_2; \quad X_2 + H_2O \rightleftarrows HX + HXO$$

Deoarece potenţialul redox al reacţiei:
$4H^+ + 4X^- + O_2 \rightleftarrows 2X_2 + 2H_2O$ are valorile: 2,86 V, 1,36 V, 1,07 V, 0,54 V cînd $X^- = F^-, Cl^-, Br^-, I^-$, iar potenţialul redox al sistemului: $2H^+ + 1/2O_2 + 2e \rightleftarrows H_2O$, egal cu 0,81 V (la $pH = 7$) este inferior potenţialelor F_2, Cl_2 şi Br_2, aceştia *pun în libertate oxigenul din apă.*

În *cazul iodului* situaţia este inversă. Acest fapt explică îngălbenirea în timp al soluţiilor de ioduri sau acid iodhidric în apă, *datorită oxidării lor la iod de către oxigenul din apă.* Cu toate acestea în prezenţa unui reducător, *iodul în soluţie apoasă* este un *oxidant,* deoarece HIO este nestabil şi reducătorul foloseşte întreaga cantitate de iod.

$$I_2 + H_2O + SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2I^-$$

Reacţia clorului cu apă explică *folosirea clorului ca decolorant şi dezinfectant ca şi acţiunea puternic corosivă* a lui în prezenţa umidităţii.

b) Cu hidroxizii alcalini reacţionează în acelaşi mod şi formează, în soluţi diluate şi la rece:

$$F_2 + 2NaOH \rightarrow 2NaF + H_2O + 1/2O_2; \quad X_2 + 2NaOH \rightarrow NaX + NaXO + H_2O (X = Cl, Br, I)$$

În soluţii concentrate se formează între 40—70°C sărurile oxoacizilor cu *NO* = +5, iar peste 70°C a celor cu *NO* = +7, conform reacţiilor de dismutaţie:

$$6X_2 + 12NaOH = 10NaX + 2NaXO_3 + 6H_2O \quad (X = Cl, Br, I)$$

$$8X_2 + 16NaOH \rightarrow 2NaXO_4 + 14NaX + 8H_2O \quad (X = Cl, Br, I)$$

Reacţia inversă care are loc în mediu acid este folosită în laborator pentru prepararea clorului, bromului şi iodului.

c) Cu hidruri nemetalice ca amoniacul, hidrazina, hidrogenul fosforat (arseniat), hidrogenul sulfurat, hidrogenul seleniat şi hidrogenul telurat, se oxidează la elementele respective, la NX_3, EX_3 sau EX_5, conform reacţiilor:

$$2NH_3 + 3X_2 \rightarrow N_2 + 6HX; \quad 8NH_3 + 3Cl_2 \rightarrow N_2 + 6NH_4Cl;$$

$$4NH_3 + 3Cl_2 \rightarrow NCl_3 + 3NH_4Cl$$

În soluţie apoasă oxidarea H_2S, H_2Se are loc pînă la *NO* maxim:

$$H_2S + 4Cl_2 + 4H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 8HCl$$

d) Cu oxizii metalici. Fluorul şi clorul la temperaturi diferite *reacţionează formînd halogenurile* respective şi *eliberînd oxigen:*

$$CaO + Cl_2 \rightarrow CaCl_2 + 1/2O_2.$$

În prezența unui reducător, care fixează oxigenul, reacția devine totală și este folosită practic pentru prepararea fluorurilor sau clorurilor anhidre, ca $AlCl_3$, $CrCl_3$ plecînd de la oxizi:

$$Al_2O_3 + 3C + 3Cl_2 \rightarrow 2AlCl_3 + 3CO$$

e) Halogenii oxidează cationii și oxianionii cu numere de oxidare inferioare la numere de oxidare superioare. De exemplu:

$$2Cr(OH)_3 + 3Cl_2 + 10NaOH \rightarrow 2Na_2CrO_4 + 6NaCl + 8H_2O$$

$$Na_2SO_3 + X_2 + H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + 2HX$$

$$Na_2SSO_3 + 4X_2 + H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 8HX; \quad (X = F_2,\ Cl_2)$$

În cazul bromului și iodului, oxidarea S^{2-} din tiosulfatul de sodiu se face numai la sulf, respectiv la $(S_2)^{2-}$, la tetrationat de sodiu; ea este cantitativă și stă la baza *iodometriei*, metodă de analiză volumetrică frecvent folosită în chimia analitică:

$$Na_2SSO_3 + Br_2 + H_2O \rightarrow S + Na_2SO_4 + 2HBr$$

$$2Na_2SSO_3 + I_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

În același mod reacția de oxidare a acidului arsenios la acid arsenic este reversibilă în cazul folosirii iodului ca oxidant; în prezența carbonatului de hidrogen sodiu devine totală.

f) Cu compuși nesaturați formează compuși de adiție saturîndu-i:

$$SO_2 + X_2 \rightarrow SO_2X_2; \quad CO + X_2 \rightarrow COX_2 \quad (X = F_2,\ Cl_2,\ Br_2)$$

g) Cu hidrocarburi saturate formează, prin reacții de substituție radicală (SR), compușii corespunzători de la tipul $C_nH_{2n+1}X$ pînă la C_nX_{2n+2}.

h) Deoarece caracterul lor oxidant scade cu Z, fiecare halogen substituie din compuși, pe cei care se găsesc așezați sub el, cît și alte elemente cu electronegativități inferioare. De exemplu:

$$MI_2 \xrightarrow[-I_2]{+Br_2} MeBr_2 \xrightarrow[-Br_2]{+Cl_2} MeCl_2 \xrightarrow[-Cl_2]{+F_2} MeF_2; \quad SOBr_2 \xrightarrow[-Br_2]{+Cl_2} SOCl_2 \xrightarrow[Cl_2]{+F_2} SOF_2$$

În mod invers, *un halogen reduce compușii oxigenați ai halogenilor* mai electronegativ decît el, punînd în libertate halogenul respectiv:

$$I_2 + 2ClO_3^- \rightarrow Cl_2 + 2IO_3^-$$

f) Fluorul substituie hidrogenul din oxoacizi puternici ($HClO_4$, HNO_3), iar fluorul și clorul gruparea OH din oxoacizi.

14.1.2.1. VARIAȚIA PROPRIETĂȚILOR CHIMICE ÎN GRUPĂ

Caracterul electronegativ al halogenilor scade cu creșterea razei atomice de la fluor la iod, fapt dovedit prin:

a) scăderea afinității față de electroni de la fluor (98,3), la iod (79,2);

b) scăderea afinității față de hidrogen de la fluor (64,00) la iod (−5,91) kcal/mol;

c) existența cationului I^{3+}.

Scăderea caracterului nemetalic este mai puțin accentuată la această grupă comparativ cu grupa a VI-a (Se—Po), aceasta cu a V-a (As—Bi) și cu a IV-a (Ge—Pb), unde este cea mai pronunțată.

Numărul de coordinaţie al acestor elemente nu depăşeşte 4 pentru clor şi brom, în timp ce la iod poate fi chiar 6, în acidul orto periodic $IO(OH)_5$ şi orto periodaţi (14.5.1.).

Deşi proprietăţile fizice şi chimice ale halogenurilor sînt foarte apropiate, ei constituind o familie omogenă de elemente, totuşi *primul element, fluorul* şi *ultimul element, astatinul,* sau chiar *iodul au unele proprietăţi specifice.*

Astfel, la fluor, tendinţa de ionizare este foarte mare: AlF_3, HgF_2, SnF_4 sînt compuşi ionici, în timp ce restul halogenurilor aceloraşi metale au caracter covalent. Numai fluorul formează cu elementele din grupele V, VI şi VIII fluoruri cu număr de oxidare maxim, egal cu numărul grupei ; chiar şi în grupa VII numai fluorul formează IF_7 ; AgF este solubilă, iar LiF, MgF_2 şi CaF_2 sînt insolubile.

La unele elemente, ca bor, aluminiu, siliciu, se întîlnesc fluoro complecşi $[BF_4]^-$, $[AlF_6]^{3-}$, $[SiF_6]^{2-}$. Acidul fluorhidric are *pt* şi *pf* anormal de ridicate faţă de ceilalţi hidracizi, datorită asocierii moleculelor prin legături de hidrogen intermoleculare şi se comportă ca un acid de tărie mijlocie şi reacţionează cu SiO_2 şi B_2O_3. Se cunoaşte şi anionul F_2H^-, neîntîlnit la ceilalţi halogeni.

Ultimul element din grupă, *astatinul* At, preparat pe cale artificială în 1940, *se aseamănă cu restul halogenilor prin unele proprietăţi comune,* ca: *solubilitatea în solvenţi organici,* cum ar fi benzina sau tetraclorura de carbon, *prin insolubilitatea sării* AgAt, prin compuşi oxigenaţi ca $AgAtO_3$, analogi iodaţilor. El prezintă însă proprietăţi specifice care-l apropie de metale, ca: *precipitare cu* H_2S *chiar în soluţii puternic acide, deplasare din soluţii sulfurice cu ajutorul zincului,* depunere la catod prin *electroliză.*

Chiar şi *iodul prezintă anumite particularităţi.* Astfel, I_2O_5 este un compus slab exoterm, HIO_3 se poate obţine prin oxidarea directă a iodului cu clor sau acid azotic (14.5.1), formează compuşi în care se întîlneşte sub formă de cation, I^+, IO^+, I^{3+} (14.4.1).

14.2. HIDRURILE HALOGENILOR (HIDRACIZII)

Halogenii formează cu hidrogenul hidracizii respectivi de tipul HX, existenţi în natură numai sub formă de halogenuri (v. tab. 11.1). În tabelul 14.4 sînt sintetizate principalele lor proprietăţi fizice iar în figura 14.2 sinteza acidului clorhidric.

Tabelul 14.4

Hidracizii halogenilor

	HF	HCl	HBr	HI
pt, °C	−83	−114,8	−85,9	−50,7
pf, °C	19,6	−84,9	−65,8	−35,7
Densitatea gazului, g/l	1	1,639	3,644	5,789
Constantă dielectrică (lichid)	—	9,3	7,3	3,4
P_d în soluţie apoasă 1 *N*, la 18°C	10	92,6	93,5	95
Solubilitatea în apă, g în 100 g apă (la 20°C)	—	42	67	73

Tabelul 14.4 (continuare)

	HF	HCl	HBr	HI
ΔH, kcal/mol, (la 20 °C)	−64,4	−21,9	− 7,3	+ 5,9
Căldura de topire, kcal/mol	1,094	0,505	0,575	0,686
Căldura de vaporizare kcal/mol	7,24	3,85	4,21	4,22
Disociere termică la 1000°, %	0	0,015	0,5	33
Dipol moment (gaz), D	1,98	1,04	0,79	0,38
pK	3,17	− 7	− 9	−10
d(H−X), Å	0,92	1,275	1,41	1,61
Energie de legătură, kcal/mol	136	103	87	71

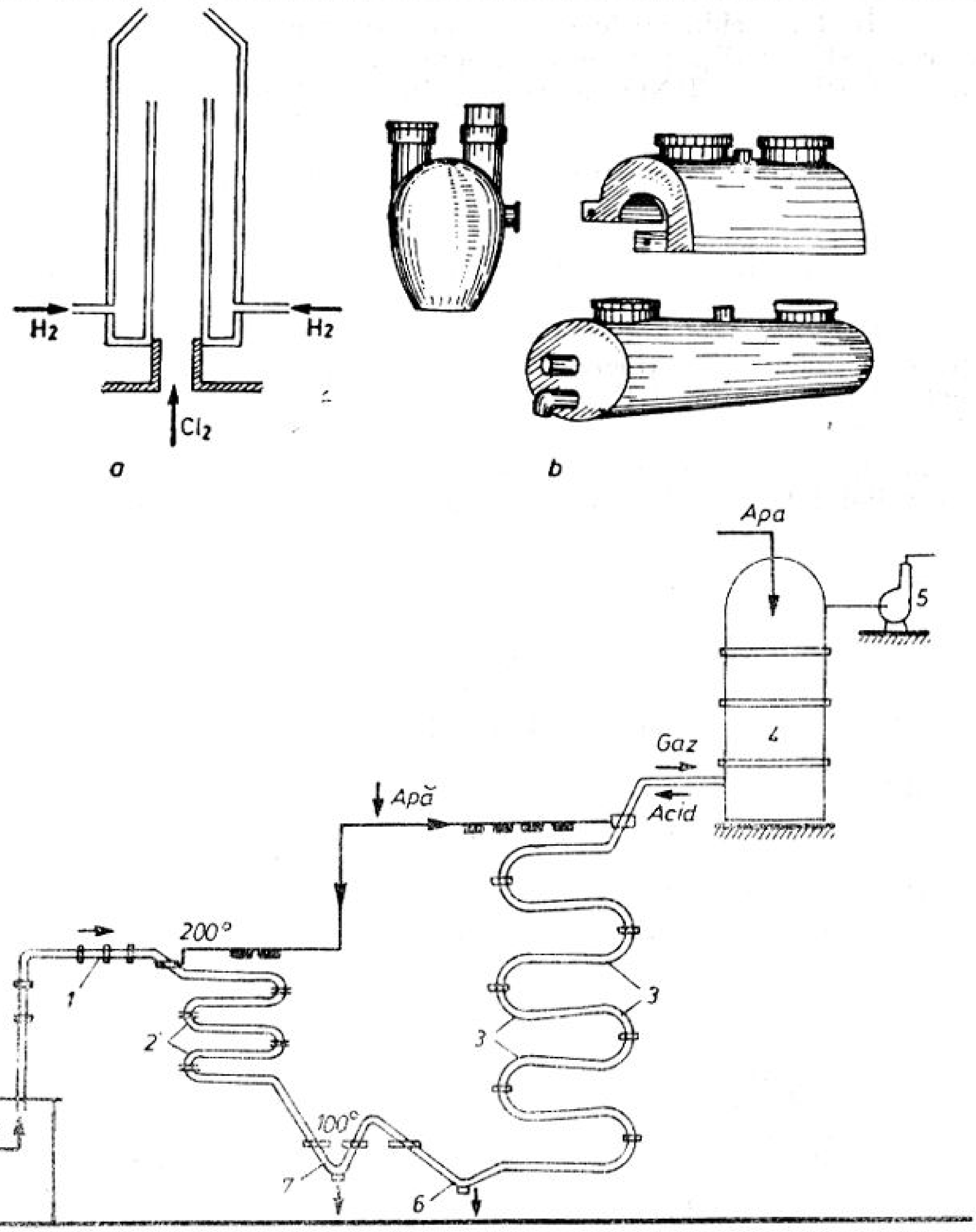


Fig. 14.2. Sinteza acidului clorhidric:

a — arzător (HCl); b — tipuri de turile; c — răcirea și absorbția acidului clorhidric; 1 — tub de cuarț; 2 — refrigerente; 3 — vase de adsorbție; 4 — turn; 5 — ventilator; 6–7 — eliminarea acidului.

1. *Hidracizii anhidri, gazoși sau lichefiați au o reactivitate redusă,* nu atacă metalele, oxizii și hidroxizii metalici la rece, ci numai la cald, exceptînd HF, deosebit de reactiv.

— HF *anhidru* se comportă ca și H_2SO_4 anhidru ca un *acid tare*, cu *o reactivitate* deosebit de ridicată *față de metale*, cu caracter electropozitiv puternic sau mediu, oxizi, hidroxizi și halogenuri metalice, SiO_2, B_2O_3, cu care reacționează la rece.

— *Formează hidrați* nHF · H_2O, *amoniacați* nHF · NH_3 și *hidrofluoruri* $M^I\,[F(HF)_x]$.

— În HF lichid unele fluoruri cu caracter de *acid* Lewis, ca BF_3, SbF_5, AsF_5, SnF_4, pot accepta ionul F^- comportîndu-se ca acizi tari, iar unii acizi tari (HNO_3, H_2SO_4), prin acceptarea H^+, ca baze:

$$SbF_5 + 2HF \rightarrow H_2F^+ + SbF_6^- \;;\quad BF_3 + 2HF \rightarrow H_2F^+ + BF_4^-$$

$$HNO_3 + HF \rightarrow H_2\overset{+}{N}O_3 + F^- \;;\quad H_2SO_4 + 2HF \rightarrow HSO_3F + H_3O^+ + F^-$$

— *Oxigenul oxidează* HCl la Cl_2 în prezența $CuCl_2$ catalizator, reacție utilizată practic la obținerea industrială a clorului, iar HBr și HI, în absență de catalizator. HF și MF_n nu pot fi oxidate la fluor decît pe cale electrochimică.

2. *Hidracizii în soluție apoasă* sînt acizi *monoprotici tari*, total disociați exceptînd HF, acid de tărie mijlocie și au un *caracter reducător.*

— Disocierea în soluție apoasă a HX presupune:

a — ruperea legăturilor HX;

b — hidratarea protonului;

c — hidratarea ionului de X^-.

Deoarece în cazul HCl, HBr, HI energia eliberată prin însumarea energiei de hidratare a protonului și a ionului de halogenură X^-, depășește energia legăturii H—X, ei se comportă ca acizi tari, tăria lor crescînd de la HCl la HI.

În cazul HF energia de disociere a legăturii H—F este mult mai mare din care cauză se comportă ca un acid de tărie mijlocie în soluție diluată, cu $K_a = 7{,}2 \cdot 10^{-4}$. În soluții mai concentrate se stabilește un nou echilibru cu formarea ionului complex HF_2^-:

$$(HF)_2 + H_2O \rightleftarrows HF_2^- + H_3O^+ \text{ sau } (FH)_n + H_2O \rightleftarrows (H_{n-1}F_n)^- + H_3O^+$$

Astfel, în soluție 5—15 *M* este un acid tare, în care se întîlnesc alături de ionii H_3O^+ și HF_2^- și ionii $H_2F_3^-$, $H_3F_4^-$ etc. Ionul HF_2^- formează o legătură tricentrică cu structura liniară $(F—H—F]^-$, $d_{(F-F)} = 2{,}26$ Å și $d_{(H-F)} = 1{,}13$ Å și o energie de legătură anormal de ridicată (—27 kcal/mol).

Ca acizi monoprotici tari ei reacționează:

— *cu metale așezate în stînga hidrogenului în seria* Volta-Beketov, la rece sau la cald, formează halogenurile respective cu număr de oxidare inferior și degajă hidrogen;

— *cu oxizii și hidroxizii metalici* formează săruri și apă ; cu oxizii superiori MnO_2, PbO_2, CrO_3 etc., formează halogenuri alături de halogenul respectiv :

$$MnO_2 + 4HX = MnX_2 + X_2 + 2H_2O;$$

— *cu peroxizii formează* H_2O_2, iar cu NH_3 și PH_3 halogenuri de amoniu și fosfoniu de tipul $[EH_4]X$;

— *deplasează din săruri* acizii mai slabi, iar cu ionul Ag^+ și Pb^{2+} formează AgX și PbX_2 greu solubile, exceptînd AgF solubilă.

3. *Caracterul reducător al hidracizilor* se datorește ionului X^-, care se poate oxida conform schemei $2X^- - 2e \rightarrow X_2$ și crește de la acid fluorhidric, care nu poate fi oxidat pe cale chimică, la acid iodhidric. Ilustrarea creșterii caracterului reducător se poate dovedi și în ordinea de deplasare a halogenurilor unul de către altul: F—Cl—Br—I. Anionul I^- este un reducător mijlociu (poate fi oxidat de către oxidanți de tărie mijlocie NO_2^-, Fe^{3+}), în timp ce anionul Br^- și mai ales Cl^- sînt reducători slabi și sînt oxidați numai de oxidanți puternici.

14.3. HALOGENURI

14.3.1. CLASIFICAREA HALOGENURILOR

Compușii binari ai halogenilor cu alte elemente se numesc *halogenuri*. Ele sînt de tipul EX_n (tabelul 14.5) și pot fi clasificate în: *halogenuri ionice, covalente* și *halogeno-complecși*. Valoarea lui *n* coincide practic cu numărul grupei din care face parte elementul E, numai la elementele din grupele I—IV, exceptînd cuprul, argintul și aurul, unele lantanide și actinide. La elementele din grupele V—VIII numărul de oxidare maxim nu se întîlnește de multe ori nici la fluoruri. Numărul de oxidare al unui element față de diferiți halogeni scade totdeauna în ordinea F—Cl—Br—I. În aceeași ordine scade afinitatea halogenilor față de electroni și hidrogen și crește raza și deformabilitatea anionului X^-.

14.3.1.1. HALOGENURI IONICE

Halogenuri metalice (ionice) formează metalele cu caracter puternic electropozitiv, grupele I, II, exceptînd Li, Be, sau mediu, avînd electronegativitate < 1,8. Sînt *substanțe solide*, cu *rețele ionice* (5.2), *incolore*, (cu *pt* și *pf ridicate*, care scad de la F^- la I^- și *volatilitate scăzută*, care crește în același sens. *Caracterul ionic*, dependent de natura halogenului și a metalului, *crește cu scăderea electronegativității metalului și cu creșterea electronegativității halogenului*, deci cu micșorarea polarizabilității lui X^-. Cel mai ridicat caracter ionic îl au fluorurile și cel mai scăzut iodurile.

Halogenurile metalelor cu *NO* diferite au caracter ionic la *NO* inferioare ($SnCl_2$, $PbCl_2$, $BiCl_3$) și covalent la *NO* superioare ($SnCl_4$, $PbCl_4$, BiF_5).

Trecerea de la legătura ionică la cea covalentă are loc treptat în grupe și perioade ; pentru un halogen dat, *caracterul ionic al halogenurilor scade cu scăderea razei și creșterea sarcinii ionului metalic.*

							He	Li F, Cl Br, I 1
	Be F 2 Cl 2 Br 2 I 2	B F 2,3 Cl 1,2,3 Br 3 I 2,3	C F 4 Cl 4 Br 4 I 4	N F 1,2, 3 Cl 3 Br 3 I 3	O F 1,2 Cl 4 Br 2 I	F	Ne	Na F 1 Cl 1 Br 1 I 1
	Mg F 2 Cl 2 Br 2 I 2	Al F 3 Cl 3 Br 3 I 3	Si F 2,4 Cl 2,4 Br 2,4 I 2	P F 3,5 Cl 2,3,5 Br 3,5 I 2,3	S F 1,2,3,4,5, 6 Cl 1,2,4 Br 1 I	Cl F 1,3,5	Ar	K F 1 Cl 1 Br 1 I 1
Cu F 2 Cl 1,2 Br 1,2 I 1,2	Zn F 2 Cl 2 Br 2 I 2	Ga F 3 Cl 2,3 Br 2,3 I 3	Ge F 4 Cl 2,4 Br 4 I 2,4	As F 3,5 Cl 3 Br 3 I 3	Se F 4,6 Cl 1,2,4 Br 1,2,4	Br F, 1,3,5 Cl 1	Kr F 2	Rb F 1 Cl 1 Br 1 I 1
Ag F 1,2 Cl 1 Br 1 I 1	Cd F 2 Cl 2 Br 2 I 2	In F 2,3 Cl 1,2,3 Br 1,2,3 I 3	Sn F 2,4 Cl 2,4 Br 2,4 I 2,4	Sb F 3,5 Cl 3,5 Br 3 I 3	Te F 4,5,6 Cl 2,4 Br 2,4 I 4	I F 1,3,5,7 Cl 1,3 Br 1	Xe F 2,4, 6	Cs F 1 Cl 1 Br 1 I 1
Au F 3 Cl 1,3 Br 1,3 I 1,3	Hg F 1,2 Cl 1,2 Br 1,2 I 1,2	Tl F 1,3 Cl 1,2,3 Br 1,2,3 I 1,3	Pb F 2,4 Cl 2,4 Br 2 I 2	Bi F 3,5 Cl 3 Br 3 I 3	Po F 4,5,6 Cl 2,4 Br 2,4 I 4	At Br 1 I 1	Rn	Fr

Halogenurile metalelor tranziționale au caracter intermediar ionic și covalent. Tendința ionului metalic central de a coordina ioni de X^- pentru a forma halogeno-complecși și tendința ionilor de X^- de a forma legături în punte între doi ioni metalici, mărește caracterul covalent al legăturii (Al_2Cl_6, Fe_2Cl_6, Au_2Cl_6, Cu_2Cl_4, Co_2X_6). *Tendința de complexare a unor halogenuri ale metalelor tranziționale este* atît de *mare* încît, în soluții apoase în urma disocierii, se găsește sub formă de ioni hidratați : $[M(H_2O)_6]^{3+}$ (M = = Co, Fe, V, Cr,) $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ diferit colorați (izomerie de hidratare).

Dihalogenurile Mo(II), W(II), Re(II), Nb(II), Ta(II), Pb(II), Pt(II) au proprietatea de a forma hexameri de tipul $[Me_6X_6]X_4$, $[Me_6X_8]X_4$, cunoscuți sub denumirea de combinații *cluster* sau de alte tipuri.

Halogenurile Mo(III), W(III) formează dimeri $M^I_3[W_2Cl_9]$, iar cei ai Mo(III), Tc(III), Re(III) trimeri, de tipul $M^I_2[M_3X_{11}]$, $M^I[M_3X_{10}]$, etc.

Deoarece raza F (1,36 Å) este apropiată de aceea a O^{2-}(1,40 Å), fluorurile și oxizii au structuri cristaline similare, în timp ce Cl^-, Br^- și I^-

elementelor

Tabelul 14.5

Ca F 2 Cl 2 Br 2 I 2	Sc F 3 Cl 3 Br 3 I 3	Ti F 3,4 Cl 2,3,4 Br 2,3,4 I 2,3	V F 2,3,4,5 Cl 2,3,4,5 Br 2,3,4 I 2,3	Cr F 2,3,4,5 Cl 2,3,4 Br 2,3,4 I 2,3	Mn F 2,3,4 Cl 2,3,4 Br 2 I 2	Fe F 2,3 Cl 2,3 Br 2,3 I 2	Co F 2,3 Cl 2 Br 2 I 2	Ni F 2 Cl 2 Br 2 I 2
Sr F 2 Cl 2 Br 2 I 2	Y F 3 Cl 3 Br 3 I 3	Zr F 3,4 Cl 2,3,4 Br 2,3,4 I 2,3,4	Nb F 3,4,5 Cl 3,4,5 Br 2,3,4,5 I 2,3,4,5	Mo F 3,4,5,6 Cl 2,3,4,5,6 Br 2,3,4 I 2,3,4	Tc F 6 Cl 4,6	Ru F 3,4,5,6 Cl 2,3 Br 3 I 3	Rh F 3,4,5,6 Cl 3 Br 3 I 3	Pd F 2,4 Cl 2 Br 2 I 2
Ba F 2 Cl 2 Br 2 I 2	La F 2 Cl 2 Br 2 I 2	Hf F 4 Cl 4 Br 2,3,4 I 3,4	Ta F 4,5 Cl 3,4,5 Br 3,4,5 I 3,4,5	U F 4,6 Cl 2,4,5,6 Br 2,3,4,5,6 I 2,3,4	Re F 4,5,6,7 Cl 3,4,5,6 Br 3,4,5,6 I 2,3,4	Os F 4,5,6,8 Cl 2,3,4 Br 3,4 I 2,3	Ir F 3,5,6 Cl 3 Br 3 I 3	Pt F 4,5,6 Cl 2,4 Br 2,4 I 2,4
Ra	Ac							

se aseamănă din acest punct de vedere, mai mult cu sulfurile. Structura halogenurilor este indicată în tabelul 14.6.

Căldurile de formare și stabilitatea halogenurilor ionice scad de la F^- la I^- și depind de configurația electronică a M^{n+}, la raze și sarcini apropiate, scade de la configurația de octet la configurația incompletă a M^{n+}. Căldurile de formare (ΔH) ale Cl^-, Br^- și I^- scad în grupele I, II, III, *b*, IV, *b* și V, *b* și cresc la restul metalelor; ΔH maxim prezintă $BaCl_2$, $SrCl_2$, $ThCl_4$, iar ΔH minim, AgCl, AuCl, $HgCl_2$ și $PtCl_4$.

Culoarea halogenurilor ionice, dependentă de configurația electronică a ionului metalic și de polarizabilitatea anionului, se intensifică de la configurația de octet la configurația incompletă a M^{n+} și de la fluoruri, incolore, dacă cationul este incolor, la ioduri, de obicei colorate. Halogenurile metalelor reprezentative din grupele I, II, III sînt incolore, iar cele ale metalelor tranziționale, de obicei, colorate. Unele halogenuri ca SnI_2, PbI_2 își schimbă culoarea la încălzire (termocromie).

Solubilitatea halogenurilor ionice este dependentă de mai mulți factori,

Structura halogenurilor

Tip halogenură	*Tip de structură*	*NC*	*Exemple*
EX	CsCl NaCl	8 : 8 6 : 6	CsCl, CsBr, CsI, TlCl, TlBr LiF, LiCl, LiBr, LiI, NaF, NaCl, NaBr, NaI, KF, KCl, KBr, KI, RbF, RbCl, RbI, CsF, AgF, AgCl, AgBr
EX_2	ZnS CaF_2 TiO_2 $CaCl_2$ $PbCl_2$ $SrBr_2$	4 : 4 8 : 4 6 : 3	CuCl, CuBr, CuI Ca(Sr, Ba, Pb, Cd, Hg, Eu)F_2, $SrCl_2$ Mn(Zn, Cu, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Pd)F_2 $CaCl_2$, $CaBr_2$ Pb(Ba, Eu, Sm)Cl_2; $PbBr_2$, $BaBr_2$, BaI_2 $SrBr_2$, $EuBr_2$, $SmBr_2$
EX_3	UCl_3 Rețele stratificate		$LaCl_3$ și $LnCl_3$, $LnBr_3$, $AcCl_3$, $AmCl_3$, $AcBr_3$, $AuBr_3$
EX_2	$CdCl_2$ CdI_2		Cd(Mg, Mn, Fe, Co, Ni)Cl_2, $ZnBr_2$ Cd(Mg, Zn, Ca, Pb, Ti, Mn, Fe, Co, Yb)I_2 Cd(Mg, Fe, Co, Ni)Br_2, VCl_2
EX_3	$CrCl_3$ BiI_3		$CrCl_3$ Bi(Sb, As)I_3; Ti(Cr, Fe)Br_3; Sc(Ti, V, Fe)Cl_3
EX_2 EX_4 EX_5			$BeCl_2$ $PdCl_2$, $CuCl_2$, $CuBr_2$ NbI_4, TaI_4 $\alpha-UF_5$

greu de generalizat; în general *majoritatea* halogenurilor ionice sînt *solubile în apă, cu formare de hidrați*. Insolubile sînt: LiF, MgF_2, CaF_2, BaF_2, SrF_2, PbF_2, CuF_2, AlF_3, precum și clorurile așezate în cadrul triunghiului Arhland-Chatt (fig. 14.3).

Solubilitatea scade în ordinea: $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$, deoarece energia de rețea crește cu scăderea razei anionului.

Halogenurile în care ionul X^- are tendință de a forma legături în punte cu ioni metalici, sînt solubile în solvenți organici ($AlCl_3$, $FeCl_3$).

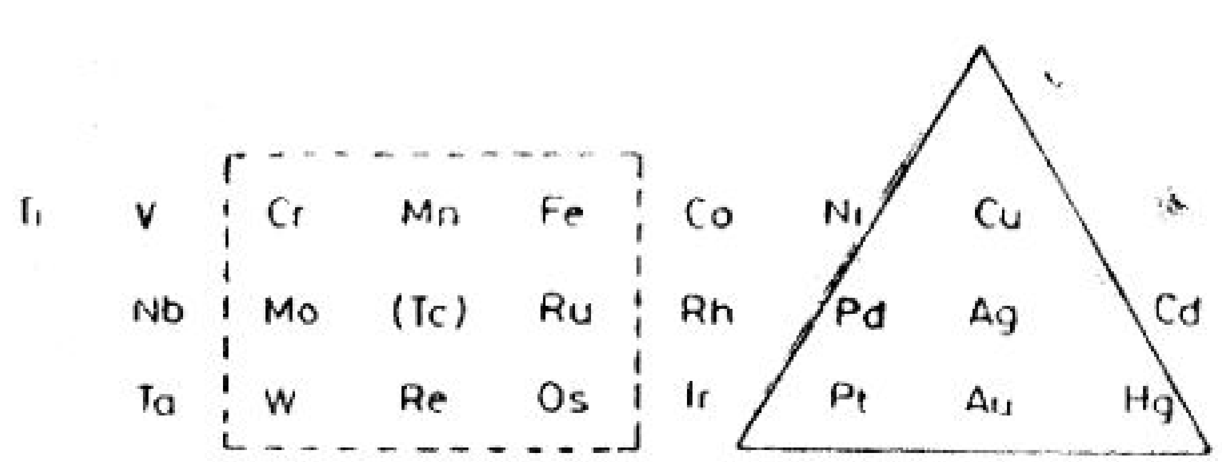


Fig. 14.3. Triunghiul Arhland–Chatt.

Solubilitatea în solvenți organici, în general, crește cu *NO* al M^{n+} și scade de la F^- la I^-.

Halogenurile solubile ale metalelor reprezentative din grupele I, II, exceptînd BeX_2, sînt disociate și nu hidrolizează, cu excepția fluorurilor care în soluție apoasă au o reacție slab alcalină.

Unele halogenuri solubile ca $HgCl_2$, CdI_2, $PtCl_4$, $AuCl_3$ etc. sînt slab disociate și nu hidrolizează; $PtCl_4$ și $AuCl_3$ în soluție apoasă formează hidroxoacizi complecși:

$$AuCl_3 + H_2O \rightarrow H[AuCl_3(OH)]; \quad PtCl_4 + 2H_2O \rightarrow H_2[PtCl_4(OH)_2]$$

Restul halogenurilor ionice solubile hidrolizează cu atît mai ușor cu cît M^{n+} are *NO* mai mare și rază ionică mai mică. Hidroliza trihalogenurilor Bi(III) și Sb(III) este limitată la formarea halogenurilor de *bismutil*: $[Bi = O]^+ X^-$ sau de *stibil (antimonil)* $[Sb = O]^+ X^-$, insolubile.

Reactivitatea chimică a halogenurilor ionice este *dependentă* de *natura ionului metalic și a ionului* X^-. Halogenurile ionice sînt foarte stabile termic, exceptînd cele ale metalelor nobile, care disociază termic ușor:

$$MX_n \rightarrow M + n/2X_2 \quad (M = Au, Pt).$$

Halogenurile au *caracter reducător*, ca și hidracizii, care se manifestă numai în prezența acizilor care deplasează HX din halogenuri, ca H_2SO_4 diluat, H_3PO_4 etc.; el crește de la cloruri la ioduri. Fluorurile, practic, nu au caracter reducător, fiind oxidate numai pe cale electrochimică, din cauza potențialului $F_2/F^- = 2,87$ V ridicat; clorurile sînt reducători slabi, reduc fluorul la F^-, dar nu reduc Br_2 și I_2; bromurile au un caracter reducător superior clorurilor, dar inferior iodurilor. Cu cît ionul de halogenură are un *Z* mai mic necesită pentru oxidare la halogenul respectiv, un oxidant mai puternic și invers.

14.3.1.2. HALOGENURILE COVALENTE

Halogenurile nemetalelor (covalente) sînt compuși binari de tipul EX_n, caracteristice nemetalelor, elemente cu electronegativitate $\geq 2,0$, cît și metalelor slab electropozitive cu electronegativitate $\geq 1,8$ la *NO* maxime. Valoarea lui *n* din formula generală corespunde, în general, cu numărul grupei numai pentru fluoruri, exceptînd grupele VI, *b*, VII, *b* și VIII, *b* precum și Mo, Re, Os. La formarea halogenurilor cu *NO* maxim la nemetalele din grupele V, VI, VIII, perioadele mari, participă *OA d*. Fluorurile sînt cele mai numeroase, datorită razei atomice inferioare a fluorului și energiei de legătură element-fluor > element-clor (Br, I).

Fluorurile sînt, de obicei, *gaze, clorurile și bromurile lichide* și *iodurile solide*. Au *pt* și *pf* scăzute, *volatilitate ridicată*, care cresc de la fluoruri la ioduri. În general sînt molecule polare a căror dipolmoment depinde de electronegativitățile partenerilor și de simetria moleculei. Fluorurile cu *NO* maxim PF_5, SF_6 și IF_7 sînt simetrice, cu $\mu = 0$ și mai volatile decît PF_3, SF_4 și IF_5, nesimetrice, cu $\mu \neq 0$.

Fosforul, arsenul și stibiul formează halogenuri mixte cu izomeri moleculari și ionici ca: $PFCl_4$ (pt−63°C) și $PCl_4^+PCl_4F_2^-$ (pt 177°C); PF_3Cl_2 (*pt*−124°C) și $PCl_4^+PF_6^-$(*pt* 135°C *d*); SbF_3F_2 și $[SbCl_4]^+[SbF_6]^-$ (*pt* 68°C), $[AsCl_4]^+[AsF_6]^-$, (*pt* 160°C) etc.

Halogenurile covalente ale aceluiaşi element din grupele III, IV, V şi VI diferă prin două trepte de oxidare. În grupa a IV, *a*, stabilitatea halogenurilor de tipul: EX_2 pentru acelaşi halogen, creşte cu creşterea inerţiei perechii de electroni neparticipanţi de la: CCl_2 la: $PbCl_2$, în timp ce în cazul halogenurilor de tipul EX_4, variază invers, adică scade de la CX_4 la PbX_4.

Halogenurile nemetalelor hidrolizează uşor formînd hidracidul şi oxiacidul elementelor care le compun, exceptînd CCl_4, NCl_3 şi SF_4 greu solubile în apă. De altfel *caracterul nemetalic creşte cu tendinţa de hidroliză a halogenurilor respective.*

$$BCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_3BO_3 + 3HCl; \quad PI_3 + 3H_2O \rightarrow HPO(OH)_2 + 3HI$$

Hidroliza mai uşoară a halogenurilor elementelor din perioadele mari, care dispun de *OA d*, comparativ cu cele din perioada 2, se datoreşte participării *OA d*.

Halogenurile metalelor tranziţionale din subgrupele IV, V, VI, VII şi VIII la *NO* maxime, egal cu numărul grupei (v. tab. 14.5) au caracter covalent, hidrolizează uşor şi formează halogeno-complecşi mai stabili.

Halogenurile nemetalelor au un caracter halogenant (oxidant) care creşte în fiecare serie cu *NO* şi cu scăderea stabilităţii. În seriile de mai jos acest caracter variază în ordinea:

$$BrF < BrF_3 < BrF_5; \quad F_2 > ClF_3 > IF_3 > SF_4 > AsF_5 > SbF_5 > AsF_3 > SbF_3.$$

Fluorurile metalelor din subgrupele VI, VII, VIII, I şi din grupele IV şi V la *NO* maxime, manifestă un caracter oxidant şi fluorurant puternic.

14.3.1.3. POLIHALOGENURI

Ionii de halogenură $:\ddot{X}:^-$ pot forma cu halogenii *polihalogenuri*, de tipul X_n^-, XX_n^- sau $XX'X_n''$, unde X, X' şi X'' reprezintă halogeni identici sau diferiţi. Polihalogenurile de tip X_n^- au formula generală $M^I[X(X_2)_n]$, $n = 1-4$, sînt produşi de adiţie a 1—4 molecule de halogeni la un ion de halogenură (fig. 14.4).

Atomul central de halogenură foloseşte, în general, *OA d* pentru formarea legăturilor cu ceilalţi atomi, în urma unor tranziţii electronice $p \rightarrow d$ sau $s \rightarrow d$, ca în schemele indicate în figura 14.4.

Se obţin prin cristalizarea halogenurilor în prezenţa halogenului; sărurile cele mai stabile sînt cele ale cationilor metalelor alcaline cu raze mari: Rb^+, Cs^+, $[R_4N]^+$ sau complecşi cationici.

Au o stabilitate mică şi se descompun în MX şi X_2; halogenura formată conţine halogenul cel mai electronegativ:

$$MICl_4 \rightarrow MCl + ICl_3$$

Parametrii structurali ai ionilor de poliiodură sînt indicaţi în figura 14.5

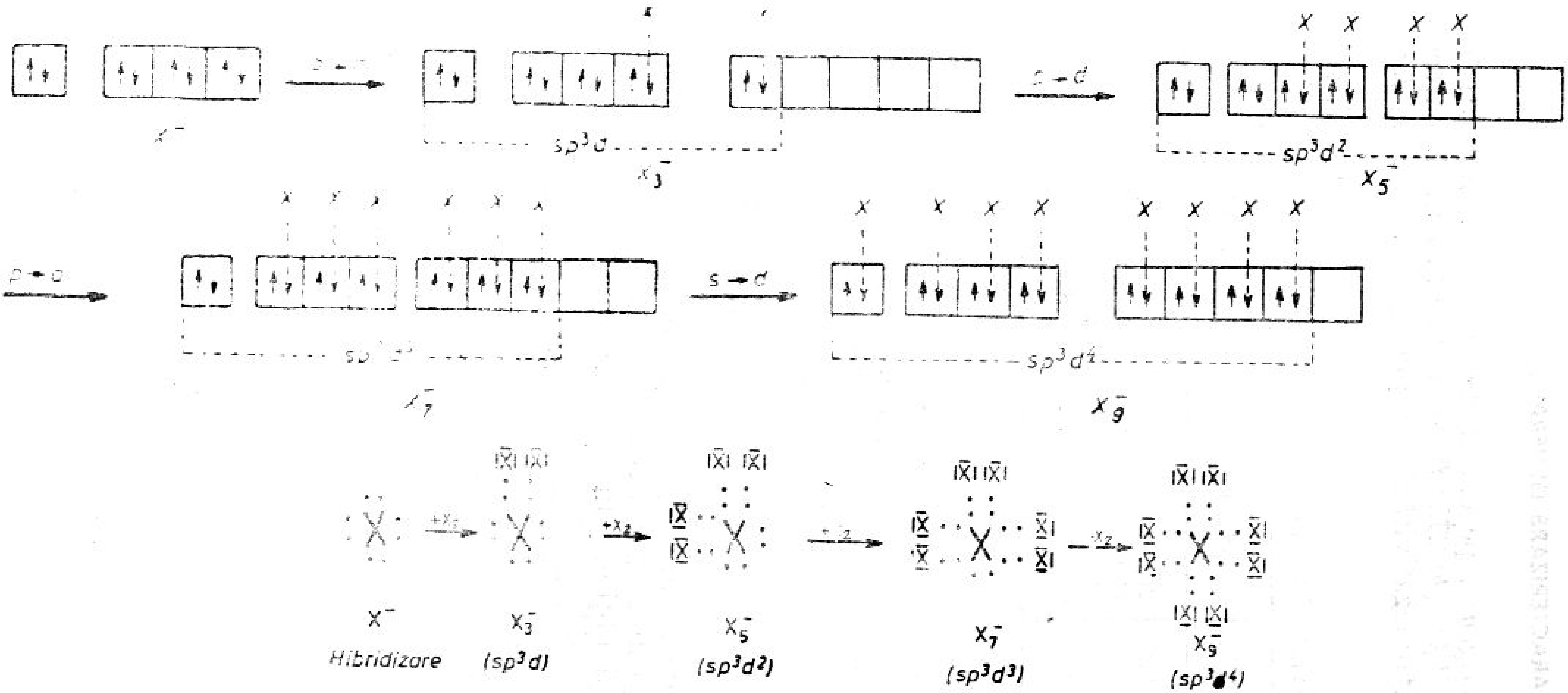


Fig. 14.4. Formarea ionilor de polihalogenură.

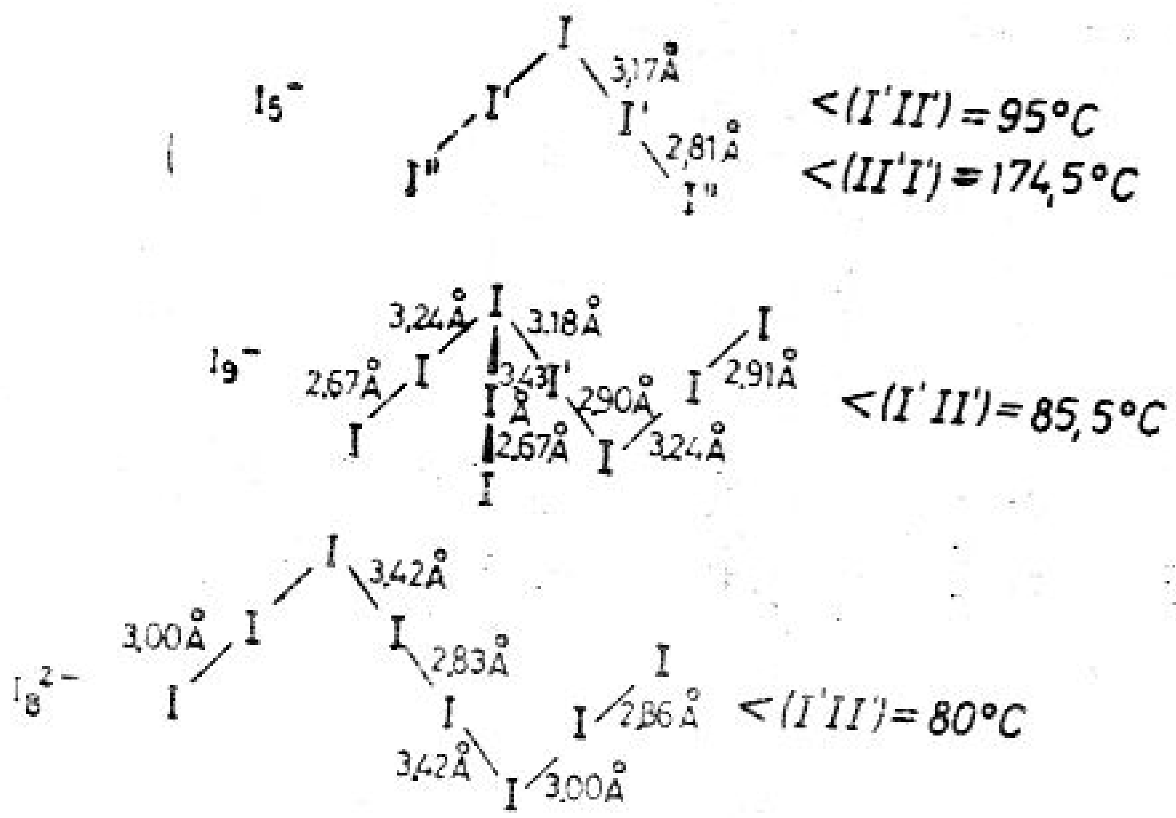


Fig. 14.5. Parametrii structurali ai ionilor de poliiodură: I_5^-, I_9^-, I_8^{2-}

14.4. OXIZII HALOGENILOR

14.4.1. CARACTERIZARE GENERALĂ

1. *Halogenii formează cu oxigenul*, pe cale indirectă, *oxizii* indicaţi în tabelul 14.7. I_2O_4 (*pt* 130° *d*), I_2O_5 (*pt* 275° *d*) şi I_4O_9 (*pt* 75 *d*). Deoarece halogenii şi oxigenul au electronegativităţi apropiate, *oxizii* lor *se formează numai prin reacţii indirecte*, cuplînd reacţia endotermă de formare a oxidului cu o reacţie exotermă, care să furnizeze căldura necesară formării lui; un astfel de cuplu endo-exotermic este dat de reacţia:

Tabelul 14.7

Oxizii halogenilor

Oxid	*pt*	*pf*	*Oxid*	*pt*	*pf*	*Oxid*	*pt*
F_2O	−233,8	−145	Cl_2O	−116	4	Br_2O	−17
F_2O_2	−160		ClO_2	− 5,9	9,9	Br_3O_8	—
F_2O_3	−163*d*		Cl_2O_6	3,5	20,3	BrO_2	—
F_2O_4	−183*d*		Cl_2O_7	−91,5	82		

d = cu descompunere.

$$2Cl_2 + 2HgO \rightarrow HgO \cdot HgCl_2 + Cl_2O$$

2. *Oxizii halogenilor sînt compuşi covalenţi* în care halogenii au *NO* variabile de la +1(X_2O) la +7(X_2O_7), cu excepţia compuşilor fluorului în care fluorul are *NO* = −1.

3. *Afinitatea halogenilor faţă de oxigen*, ΔH_f *şi stabilitatea lor termică* cresc de la F_2O la I_2O_5; I_2O_5 este singurul compus slab exotermic ($\Delta H = -4,26$ kcal/mol) şi poate fi obţinut direct conform reacţiei:

$$3I_2 + 10HNO_3 \rightarrow 3I_2O_5 + 10NO + 5H_2O$$

Avînd o stabilitate termică mică, ce creşte cu creşterea *NO* şi a lui *Z* a halogenului, au *caracter oxidant şi halogenant puternic*, deoarece se descompune uşor în elementele componente.

4. Oxizii clorului de tip Cl_2O_n se aseamănă cu cei ai N_2O_n deoarece Cl_2 şi N_2 au aceeaşi electronegativitate 3,0.

5. Oxizii de tipul X_2O, X_2O_3 şi X_2O_7 sînt anhidride ale acizilor de tipul HXO, HXO_2 şi HXO_4; oxizii XO_2 şi X_2O_6 se comportă ca anhidride mixte ale acizilor HXO_2 şi HXO_3, respectiv HXO_3 şi HXO_4.

Oxizii de tipul X_2O au structură unghiulară, iar ClO_2, cu structură p^2 de triunghi isoscel, conţine un număr impar de electroni; este paramagnetic şi poate fi reprezentat prin structurile limită (fig. 14.6).

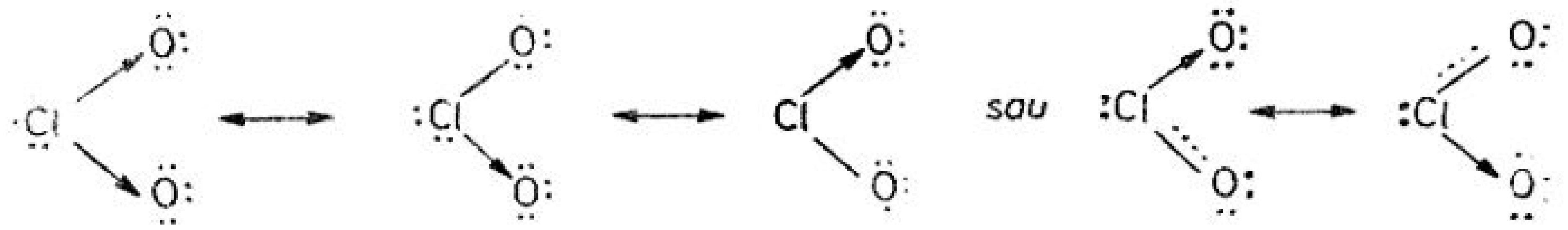


Fig. 14.6. Structuri limită ale moleculei ClO_2.

Oxizii cu *NO* inferioare au caracter oxido-reducător, predominînd caracterul oxidant, în timp ce oxizii cu *NO* maxim au numai caracter oxidant.

6. *Dioxidul de clor* se obţine conform reacţiilor:

$$5NaClO_3 + NaCl + 3H_2SO_4 \rightarrow 6ClO_2 + 3Na_2SO_4 + 3H_2O;$$

$$2NaClO_3 + SO_2 \rightarrow 2ClO_2 + Na_2SO_4$$

Are un caracter puternic oxidant şi reacţionează conform schemei:

$$ClO_2 + 4H^+ + 5e^- \rightarrow Cl^- + 2H_2O; \quad E_0 = 1,50 \text{ V}$$

7. *În diclorhexoxid*, Cl_2O_6, există un echilibru între $Cl_2O_6 \rightleftarrows 2ClO_3$, deplasat spre dreapta în stare de vapori şi spre stînga în stare lichidă sau solidă.

8. *Diiodnonoxidul*, I_4O_9, este un triiodat de iod, $I^{3+}(IO_3)_3$, iar I_2O_4, este un iodat de iodil, $IO^+(IO_3)$.

9. *Compuşii fluorului* cu oxigenul de tipul O_nF_2, $(n = 1-6)$ sînt consideraţi *difluoruri de polioxigen*, în care fluorul are $NO = -1$, iar oxigenul se comportă ca un cation.

Compuşii cu $n = 3-6$ nu sînt stabili la temperatura ordinară şi se descompun în OF_2, relativ stabil pînă la 200°C şi oxigen. Au un caracter oxidant şi fluorurant puternic şi oxidează uşor HX la X_2, H_2S la sulf, I^-, Br^- la I_2, Br_2, Xe la XeF_4 etc.

$$OF_2 + 4HX \rightarrow 2X_2 + 2HF + H_2O; \quad OF_2 + 2H_2S \rightarrow 2HF + 2S + H_2O;$$

Difluorura de oxigen reacţionează cu apa, cu hidroxizii alcalini şi formează:

$$OF_2 + H_2O \rightarrow 2HF + O_2; \quad OF_2 + 2OH^- \rightarrow 2F^- + O_2 + H_2O$$

14.5. OXOACIZII HALOGENILOR

14.5.1. CARACTERIZARE GENERALĂ

1. Oxoacizii halogenilor sînt de tipul HXO_n, în care $n = 1, 2, 3, 4$, iar *NO* al halogenului variază de la +1 la +7 (tabelul 14.8).

Se pot obţine prin următoarele metode:

a) anhidride + apă;

b) acţiunea halogenului asupra apei în prezenţa HgO, Ag_2O *sau* $CaCO_3$ *în cazul* HXO (X = Cl, Br, I);

c) acţiunea H_2SO_4 *asupra sărurilor respective de bariu;*

d) acţiunea HNO_3 *asupra iodului în cazul* HIO_3 sau *a clorului asupra iodului, în prezenţa* Ag_2O, *în cazul* HIO_3 şi H_5IO_6

$$2X_2 + 2HgO + H_2O \rightarrow 2HXO + HgO \cdot HgX_2; \quad 2X_2 + H_2O + CaCO_3 \rightarrow 2HXO + CaX_2 + CO_2$$

$$(X = Cl, Br, I)$$

$$3I_2 + 10HNO_3 \rightarrow 6HIO_3 + 10NO + 2H_2O; \quad I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O \rightarrow 2HIO_3 + 10HCl$$

$$I_2 + 7Cl_2 + 12H_2O \rightleftarrows 2H_5IO_6 + 14HCl; \quad 14HCl + 7Ag_2O \rightarrow 14AgCl + 7H_2O$$

Tabelul 14.8

Oxoacizii halogenurilor

Formula	X			
	F	Cl	Br	I
HXO	p.t. −117 °C	$K_a = 3 \cdot 10^{-9}$	$K_a = 2 \cdot 10^{-9}$	$K_a = 4,5 \cdot 10^{-13}$ $K_b = 3 \cdot 10^{-10}$
HXO_2	—	$K_a = 1,7 \cdot 10^{-2}$	—	—
HXO_3	—	$K_a \simeq 10^3$	$K_a \simeq 10^3$	Se descompune la 110 °C $K_a \simeq 10^3$
HXO_4	—	*pt* −112 °C *pf* 19 °C $K_a \simeq 10^8$	$K_a \simeq 10^8$	HIO_4, sublimă la 110° H_3IO_5 H_5IO_6, *pt* 112° $K_a = 1 \cdot 10^{-3}$

	1+	3+	5+	7+
	HXO	HXO_2	HXO_3	HXO_4
$m =$	0	1	2	3
$K_a <$	10^{-7}	10^{-2}	10^3	10^8

———— Caracterul acid crește ————→

———— Caracterul oxidant scade ————→

———— Stabilitatea termică crește ————→

În stare liberă s-au izolat numai: HIO_3, $HClO_4$ și H_5IO_6, ceilalți oxoacizi ai halogenilor fiind cunoscuți numai în soluție apoasă, $HClO_3$, $HBrO_3$ în concentrații maxime de 50%, sau sub formă de săruri, mai stabile.

2. Sînt *acizi monoprotici*, exceptînd acidul mezoperiodic H_3IO_5, acidul mezodiperiodic, $H_4I_2O_9$ și acidul ortoperiodic, H_5IO_6, acid pentaprotic, de tărie mijlocie ($K_{a_1} = 1,10^{-3}$).

Prin deshidratare la 80 °C, H_5IO_6 trece în *acidul mezodiperiodic*, $H_4I_2O_9$, iar la 100 °C în *acidul metaperiodic*, HIO_4.

Caracterul acid și stabilitatea lor termică cresc cu creșterea *NO*; la același *NO* caracterul acid scade cu creșterea lui *Z* a halogenului, în timp ce stabilitatea termică crește. Acidul hipoiodos are un caracter amfoter și disociază electrolitic în:

$$pH < 7. \quad HO^- + I^+ \rightleftarrows HIO \rightleftarrows IO^- + H^+ \quad pH > 7.$$

Acidul hipofluoros, HFO, $pt = -117°$ în soluție apoasă formează HF și H_2O_2, spre deosebire de restul oxoacizilor, disociați în H_3O^+ și XO_n^-.

Acidul percloric, $HClO_4$, anhidru fumegă la aer (asemănare cu HCl), iar cu apa formează hidrați de tipul $HClO_4 \cdot nH_2O$ ($n = 1$; 2; 2,5; 3; 3,5) considerați ca perclorați de hidroniu.

Acidul perbromic este stabil în soluție 6 *M* (~ 55%); dihidratul $HBrO_4 \cdot 2H_2O$ este cristalizat.

Acizii periodici derivă de la acidul metaperiodic HIO_4, după cum urmează :

$$\underset{\text{(Acidul ortoperiodic)}}{H_5IO_6} \xleftarrow{+2H_2O} \underset{\text{(Acidul metaperiodic)}}{HIO_4} \xrightarrow{+H_2O} \underset{\text{(Acidul mezoperiodic)}}{H_3IO_5} \xrightarrow[-H_2O]{} \underset{\text{(Acidul mezodiperiodic)}}{H_4I_2O_9}$$

3. Exceptînd caracterul acid, *oxoacizii halogenilor au și un caracter oxido-reducător*, exceptînd cei cu *NO* maxim, care au numai caracter oxidant. Astfel, oxoacizii cu *NO* intermediare +1, +3 și +5, în funcție de parteneri, pot trece la oxoacizi cu *NO* superioare (*caracter reducător*) sau inferioare (*caracter oxidant*) ; predomină caracterul oxidant. Oxoacizii cu *NO* maxim, +7, au numai caracter oxidant, inferior celorlalți oxoacizi și se reduc, în prezența reducătorilor la *NO* inferioare, conform schemelor :

$$XO_4^- + 2e + 2H^+ \rightarrow XO_3^- + H_2O; \quad XO_4^- + 4e^- + 4H^+ \rightarrow XO_2^- + 2H_2O$$

$$XO_4^- + 7e + 8H^+ \rightarrow 1/2X_2 + 4H_2O; \quad XO_4^- + 8e^- + 8H^+ \rightarrow X^- + 4H_2O$$

Potențialele lor standard, în volți sînt indicate în figura 14.7. Valoarea ridicată a potențialului redox al HClO (+1,63 V), superioară ionului MnO_4^-, în soluție acidă (+1,51 V), indică caracterul oxidant superior al HClO comparativ cu MnO_4^-.

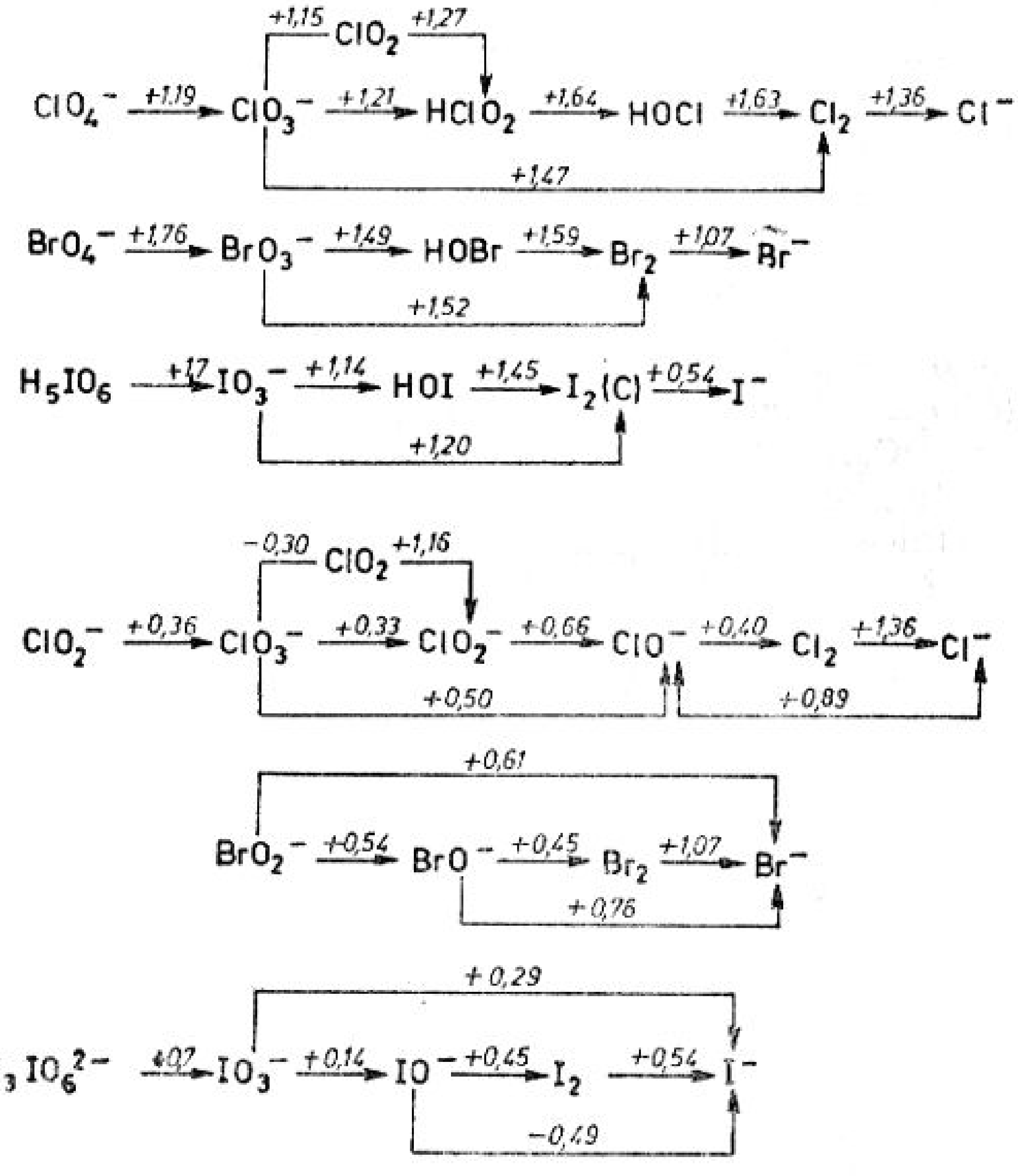


Fig. 14.7. Potențialele de oxidare standard ale unor sisteme redox ale halogenilor.

Oxoacizii halogenilor la tratare cu hidracizii respectivi pun în libertate halogenul respectiv:

$$HXO_3 + 5HX \rightarrow 3X_2 + 3H_2O$$

4. Sub *acțiunea căldurii oxoacizii halogenilor se descompun în hidracizii respectivi și oxigen*, cu atît mai ușor cu cît *Z* și *NO* ale halogenului sînt mai mici; stabilitatea termică minimă are HFO și maximă HIO_4. La încălzire în anumite condiții, oxoacizii cu *NO* inferioare pot suferi reacții de dismutație, de exemplu:

$$3HXO \rightarrow HXO_3 + 2HX$$

Încălzit la 195°C, HIO_3 trece în I_2O_5.

14.5.2. SĂRURILE OXOACIZILOR HALOGENILOR

1. Oxosărurile halogenilor sînt de tipul M^IXO_n, *mai stabile decît oxoacizii corespunzători*. Se pot obține pe cale chimică prin acțiunea halogenilor asupra hidroxizilor respectivi, reducerea sau descompunerea termică a compușilor cu *NO* superioare, sau oxidare chimică sau electrochimică a compușilor cu *NO* inferioare, conform reacțiilor:

$$X_2 + 2NaOH \xrightarrow{<40°} NaXO + NaX + H_2O\,;\ 6X_2 + 12NaOH \xrightarrow{40-70°} 2NaXO_3 + 10NaX + 6H_2O$$

$$7X_2 + 16NaOH \xrightarrow{<70°} 2NaXO_4 + 14NaX + 8H_2O \quad (X = Cl,\ Br,\ I)\,;$$

$$NaClO_3 + H_2O_2 \rightarrow NaClO_2 + H_2O + O_2\,;\quad 4NaXO_3 \xrightarrow{350°} 3NaXO_4 + NaX\,;$$

$$BrO_3^- + F_2 + 2HO^- \rightarrow BrO_4^- + 2F^- + H_2O\,;\ BrO_3^- + XeF_2 + H_2O \rightarrow BrO_4^- + 2HF + Xe\,;$$

$$XO_3^- + H_2O \xrightarrow{\text{Electroliză}} XO_4^- + H_2.$$

2. Sînt *substanțe solide, solubile în apă*, inclusiv AgXO, exceptînd $AgClO_2$, $Pb(ClO_2)_2$, $Hg(ClO_2)_2$, percloraţii de K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, $[(C_2H_5)_4N]^+$ și $[(C_6H_5)_4As]^+$. Solubilitatea lor în apă scade cu creșterea *NO* al halogenului, iar la același *NO* scade cu creșterea lui *Z* a halogenului. Oxosărurile metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase de tipul MXO *hidrolizează puternic în soluție apoasă cu reacție alcalină*, iar M^IClO_2 au o reacție slab alcalină.

3. *În soluție apoasă sărurile oxoacizilor halogenilor nu au caracter oxidant*, exceptînd cele de tipul MeXO; în mediu acid (H_2SO_4 diluat) cînd pun în libertate oxoacidul respectiv și în topitură cînd se transformă în halogenuri și oxigen, manifestă caracter oxidant, analog oxoacizilor respectivi. Caracterul lor oxidant scade cu *NO* al halogenului, iar la același *NO*, scade cu creșterea lui *Z* a halogenului. Astfel, hipocloriții oxidează Mn(II) la Mn(VII), Cr(III) la Cr(VI), S^{2-} la SO_4^{2-} etc. De exemplu:

$$PbS + 4NaClO \rightarrow PbSO_4 + 4NaCl\,;$$

$$2MnSO_4 + 5NaClO + 3H_2O \rightarrow 2HMnO_4 + 5NaCl + 2H_2SO_4.$$

Potențialul reacției $BrO_4^- + 2e^- + 2H^+ \rightarrow BrO_3^- + H_2O$, $E_0 = 1,76$ V superior ClO_4^- (1,23 V) și IO_4^- (1,64 V), dar inferior $S_2O_8^{2-}$ (2,01 V) și ozonului (2,07 V), explică *caracterul oxidant, în soluții apoase acidulate* (H_2SO_4)

sau în topitură, superior al BrO_4^-, comparativ cu ClO_4^- și IO_4^-. Astfel, $HBrO_4$ sau BrO_4^- în mediu acid (H_2SO_4), oxidează, în soluții diluate, bromurile la brom, iar în soluții concentrate și clorurile la clor:

$$KBrO_4 + 7KBr + 4H_2SO_4 \rightarrow 4Br_2 + 4K_2SO_4 + 4H_2O \text{ (soluții diluate)}$$

$$2KBrO_4 + 14KCl + 8H_2SO_4 \rightarrow 7Cl_2 + Br_2 + 8K_2SO_4 + 8H_2O \text{ (soluții concentrate)}$$

În soluție apoasă oxosărurile de tipul MXO pot trece printr-o reacție de dismutație în:

$$3NaXO \rightarrow NaXO_3 + 2NaX.$$

4. *La încălzire toate sărurile oxoacizilor halogenilor trec în compuși oxigenați cu NO superioare*, iar final în *halogenuri*, ca cea mai stabilă formă de existență a halogenilor și în oxigen:

$$MXO \rightarrow MXO_3 \rightarrow MXO_4 \longrightarrow MX + 2O_2$$

$$4NaXO_3 \xrightarrow[-NaX]{} 3NaXO_4 \rightarrow 3NaX + 6O_2$$

$KBrO_4$ se descompune la 275 °C în KBr și oxigen, iar NH_4BrO_4 la 170 °C în N_2, Br_2, O_2 și apă; prin descompunerea termică a NH_4XO_n rezultă N_2, X_2, O_2 și apă.

Reacția de descompunere termică a sărurilor acizilor oxigenați ai halogenilor explică caracterul lor oxidant în topitură; astfel C, S, P, ard în $MClO_2$, MXO_3, MXO_4 topiți ca în oxigen; reacția explică utilizarea $MClO_3$ la fabricarea chibriturilor, a focurilor de artificii, etc.

$$10KXO_3 + 3P_4 \rightarrow 3P_4O_{10} + 10KX; \quad 2KXO_3 + 3S \rightarrow 2KX + 3SO_2$$

În laborator MXO_3 sau MXO_4 sînt utilizați frecvent în topituri oxidante alcaline, la dezagregarea unor minereuri, cum ar fi cromitul:

$$6Cr_2O_3 \cdot FeO + 7KClO_3 + 12K_2CO_3 \rightarrow 12K_2CrO_4 + 3Fe_2O_3 + 7KCl + 12CO_2.$$

5. Prin oxidarea $NaIO_3$ cu NaClO se obține metaperiodatul de sodiu $NaIO_4$; în soluție alcalină se formează și ortoperiodatul disodic, $Na_2H_3IO_6$, prin complexarea ionului IO_4^- cu o moleculă de apă și un ion HO^- și trecerea iodului de la $NC = 4$, la $NC = 6$. Ionul IO_4^- în soluție apoasă se complexează cu două molecule de apă, adoptînd o configurație octaedrică.

6. Structura oxoanionilor XO_n^- este indicată în tabelul 14.9 și figura 14.8.

Tabelul 14.9

Tipuri de hibridizare și configurația spațială a oxoanionilor XO_n^-

Compuși de tipul	*Număr de oxidare*	*Hibridizare*	*Legături* σ	π	*Perechi de electroni neparticipanți*	*Configurație spațială*
XO^-	+1	sp^3	1	—	3	Liniară
XO_2^-	+3	sp^3	2	1	2	Unghiulară
XO_3^-	+5	sp^3	3	2	1	Piramidă trigonală
XO_4^-	+7	sp^3	4	3	0	Tetraedrică

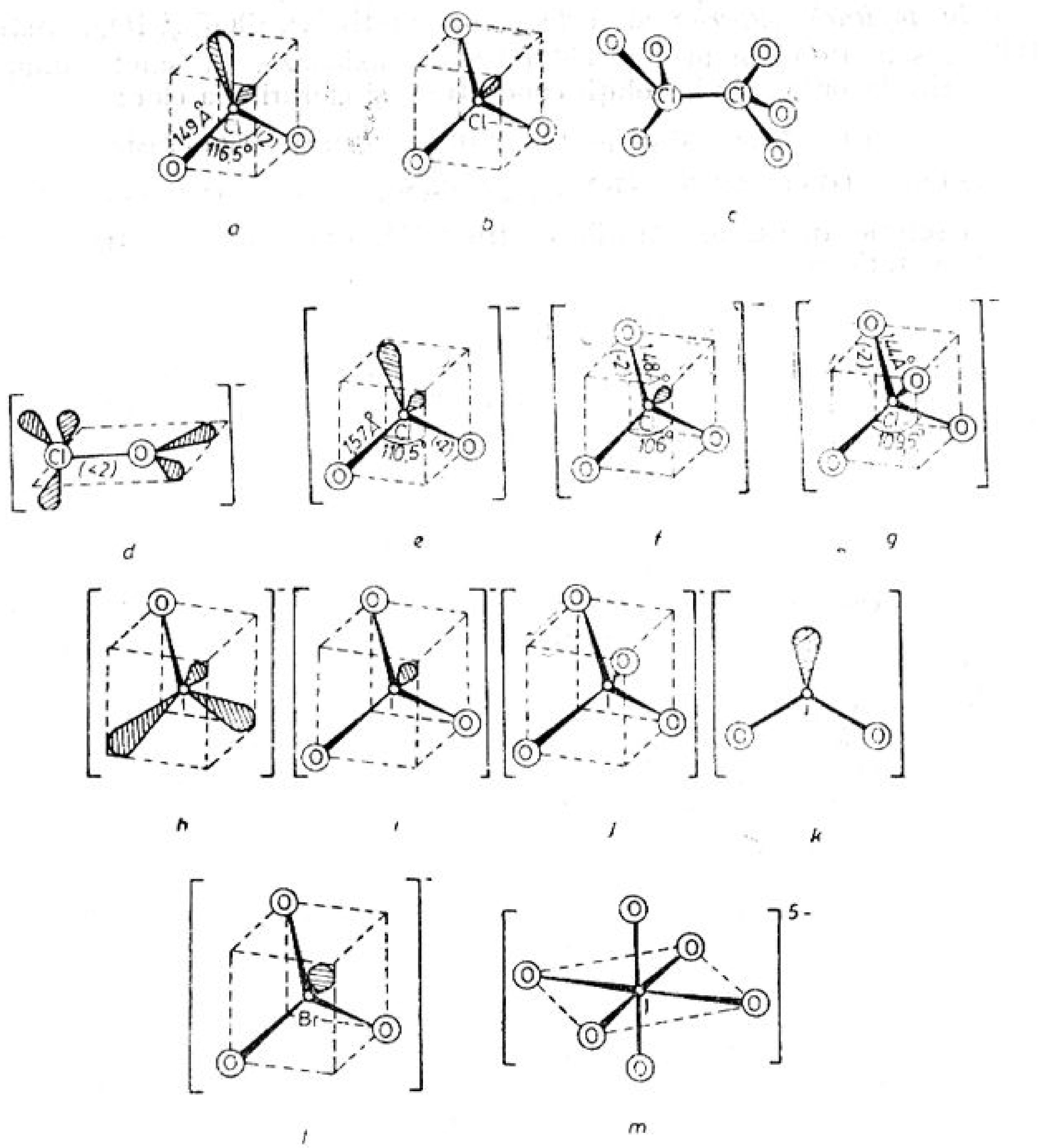


Fig. 14.8. Structura unor oxizi și oxoanioni ai halogenilor:
a — Cl_2O; *b* — ClO_2; *c* — Cl_2O_6; *d* — ClO^-; *e* — ClO_2^-; *f* — ClO_3^-; *g* — ClO_4^-; *h* — IO^-; *i* — IO_3^-; *j* — IO_4^-; *k* — IO_2; *l* — BrO_3^-; *m* — IO_6^{5-}

14.6. COMBINAȚII INTERHALOGENICE

14.6.1. CARACTERIZARE GENERALĂ

Halogenii reacționează între ei cu atît mai ușor cu cît diferența dintre electronegativitățile lor sînt mai mari (tab. 14.10) și *formează compuși binari de tipul* $X{-}X_n$ ($n = 1, 3, 5, 7$), așa cum rezultă din tabelul 14.11.

În combinațiile interhalogenice, fluorul are, ca în toți compușii săi, $NO = -1$, în timp ce ceilalți halogeni pot avea NO pozitive cînd sînt asociați cu halogeni cu Z mai mic decît ei, cu caracter electronegativ superior.

Tabelul 14.10

Combinații interhalogenice și diferența dintre electronegativitățile $X_x - X'_x$ ale halogenurilor

Sistem	$X_x - X'_x$	*Combinații interhalogenice*
F—I	1,6	IF, IF_3, IF_5, IF_7
F—Br	1,2	BrF, BrF_3, BrF_5
F—Cl	1,0	ClF, ClF_3, ClF_5
Cl—I	0,8	ICl, ICl_3
Br—I	0,4	IBr
Cl—Br	0,3	BrCl
X—X[a]	0,0	XX[a]

[a]XX = (F_2, Cl_2, Br_2, I_2); xx = electronegativitatea.

Tabelul 14.11.

Unele proprietăți ale combinațiilor interhalogenice

Tip	*Compus*	*pt* °C	*pf* °C	*Stare de agregare*	*Perechi de electroni neparticipanți*	*Hibridizare*	*Configurație spațială*
XX'	ClF	—156	—100	Gaz, incolor	3	sp^3	Liniară
	BrF	— 33	— 20	Gaz, brun	3	sp^3	,,
	IF	—	—		3	sp^3	,,
	BrCl	~ —66	~ 5		3	sp^3	,,
	ICl	27,2(α)	97	Crist., roșii	3	sp^3	,,
		13,9(β)	—	Crist. brun-roșcat	3	sp^3	,,
	IBr	36	116	Crist., negre	3	sp^3	,,
XX'_3	$ClBr_3$	— 76	12	Gaz, incolor	2	sp^3d	Planară, în formă de T
	BrF_3	8,8	126	Lichid, galben	2		
	IF_3	— 28(d)	—	Crist., galbene	2		
	ICl_3	101(1 at)	64 subl.	Crist. portocalii	2		
XX'_5	ClF_5	—105	— 14		1	sp^3d^2	Piramidă pătratică
	BrF_5	— 61,5	41	Lichid, incolor			
	IF_5	9,6	98	Lichid, incolor			
XX'_7	IF_7	45	5	Gaz, incolor	0	sp^3d^3	Bipiramidă pentagonală

Combinațiile interhalogenice se obțin, în general, prin reacții directe între halogeni.

Sînt substanțe covalente, polare, cu dipolmomente care variază de la 0,8 D (ClF) la 2,18 D (IF_5), cu *pt* și *pf* scăzute și o stabilitate termică mică dar, care crește cu creșterea diferenței electronegativității partenerilor, deci a polarității. În seria combinațiilor de tipul XX' stabilitatea termică variază astfel:

$$IF > BrF > ClF > ICl > IBr > BrCl.$$

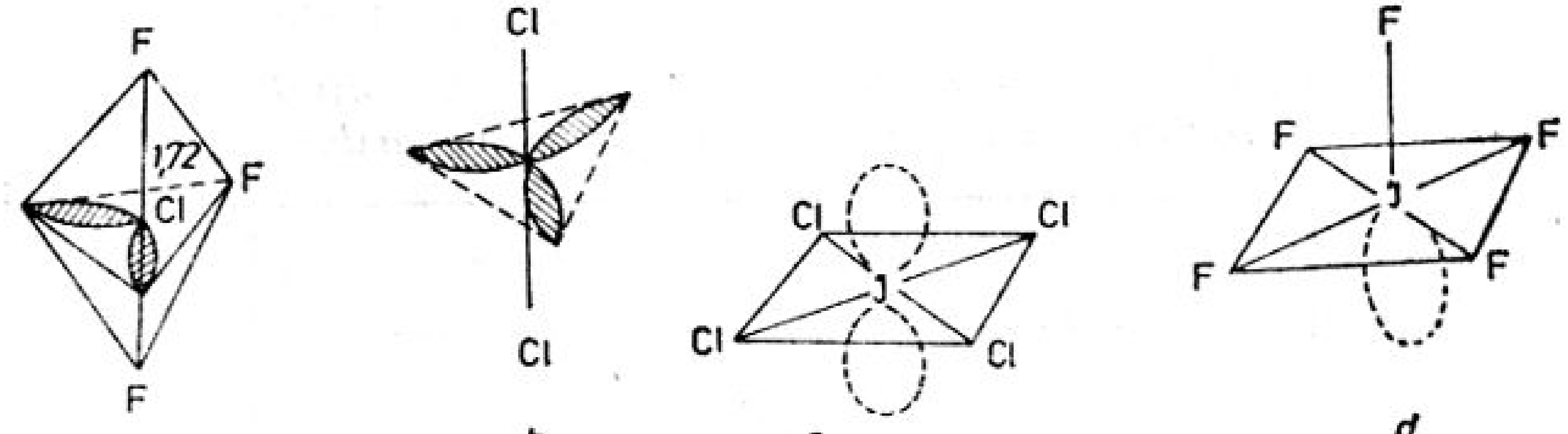


Fig. 14.9. Structura unor combinații ale halogenilor între ei:
a — ClF_3; *b* — ICl_2^-; *c* — ICl_4^-; *d* — IF_5.

Au o reactivitate însemnată atît în soluție apoasă, cît și în solvenți organici, fiind utilizați mai ales ca agenți de fluorurare, acțiune care scade calitativ în ordinea:

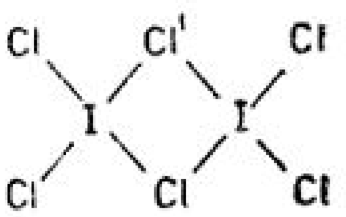
$$ClF_3 > BrF_3 > IF_7 > ClF > BrF_3 > IF_5 > BrF.$$

Valoarea ridicată a entropiei de vaporizare a unora ClF, BrF_3 și IF_5 indică o asociere a lor în stare lichidă; BrF_3 și IF_5 prezintă o conductibilitate electrică apreciabilă, datorită autoionizării moleculelor respective:

$$2BrF_3 \rightleftarrows BrF_2^+ BrF_4^- ;\quad 2IF_5 \rightleftarrows IF_4^+ IF_6^-$$

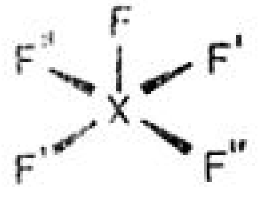
X	<(FXF')	d(X–F)Å X–F	d(X–F)Å X–F	d(X–F)Å Teor
Cl	87,5°	1.698	1.598	171
Br	86,2°	1.810	1.721	186

a



d(I–Cl) = 2,39 Å
d(I–Cl') = 2,70 Å
<(ICl'I) = 96°
<(Cl'ICl') = 84°
<(ClJCl) = 94°

b



X	d(X–F), Å	<(FXF)
Br	1,68(F)	86,5°(FF')
	1,81(F')	80,5°(FF')
	1,75(F'')	85,4°(FF'')
Cl	1,72(F)	
	1,62(F', F'')	

c

Fig. 14.10. Parametrii structurali ai unor compuși ai halogenilor între ei:
a — XF_3; *b* — I_2Cl_6; *c* — XF_5.

Combinațiile interhalogenice formează cu *acizi* Lewis sau cu *baze* Lewis combinații care conțin fluorhalogenii sub formă de cationi sau anioni; de exemplu:

$$2ClF + AsF_5 \rightleftarrows Cl_2F^+ AsF_6^- ; \quad IF_5 + CsF \rightleftarrows Cs^+ IF_6^-$$

Combinațiile interhalogenice de tipul XX′ au proprietăți intermediare halogenilor componenți și stabilitate inferioară, deoarece energia legăturii $X - X' < X - X$. Cele de tipul XX'_3 sînt agenți oxidanți puternici, acțiune care scade în ordinea $Cl^{3+} > Br^{3+} > I^{3+}$, odată cu creșterea stabilității lor, iar cele de tipul XX'_5 au reactivitate inferioară și o stabilitate superioară celor de tipul XX'_3.

Tipul de hibridizare și configurația spațială a combinațiilor interhalogenice sînt indicate în tabelul 14.11. Structura și parametrii structurali a unor combinații interhalogenice de tipul XX'_3, XX'_5 și a I_2Cl_6 sînt indicați în figura 14.9 și 14.10.

15

GRUPA A VI-A PRINCIPALĂ A SISTEMULUI PERIODIC (OXIGENUL, SULFUL, SELENIUL, TELURUL ȘI POLONIUL)

15.1. CARACTERIZARE GENERALĂ

15.1.1. STARE NATURALĂ ȘI PROPRIETĂȚI FIZICE

Nemetalele din grupa a VI-a, *oxigenul, sulful, seleniul, telurul și poloniul*, cunoscute și sub denumirea de *calcogeni*, se găsesc ***în natură***, atît în *stare liberă* (O_2, S_8) cît și *sub formă de combinații*, în special cu metalele, în concentrații care scad cu creșterea lui *Z*. În tabelul 11.1 sînt indicate minereurile mai importante, iar în tabelul 15.1 principalele proprietăți fizice.

Tabelul 15.1

Unele proprietăți ale calcogenilor

Proprietăți	O	S	Se	Te	Po
Z	8	16	34	52	84
Configurația electronică exterioară	$2s^22p^4$	$3s^23p^4$	$4s^24p^4$	$5s^25p^4$	$6s^26p^4$
Masă atomică	15,9994	32,064	78,96	127,60	210
Volum atomic	12,6	15,56	16,5	20,4	22,2
Densitate, s, g/cm³	1,27	2,06	4,82	6,25	9,3
pt, °C	−218,9	112,5	217,0	450	254

Tabelul 15.1

Proprierăqi	O	S	Se	Te	Po
Z	8	16	34	52	84
pf, °C	−183,0	444,5	684,8	1390,0	962,0
Energie de disociere a moleculei, kcal/mol	118,2	84	63	53	
Raza covalentă, Å	0,74	1,04	1,17	1,37	1,64
Raza ionică, E^{2}	1,40	1,84	1,98	2,21	2,30
Potențial de ionizare, eV	13,61	10,36	9,75	9,01	8,13
Afinitate pentru electroni $X^- \to X^{2-}$, eV	− 7,28	−3,44	−4,21	—	—
Electronegativitate	3,5	2,5	2,48	2,01	1,76
Afinitate față de hidrogen	——— Scade ———→				
Afinitate față de oxigen	——— Crește ———→				
Izotopi naturali	16,17	32,33	75,76,77	125,126	
Răspîndire în scoarța terestră, atom la %	49,4	0,048	$8 \cdot 10^{-5}$	$\sim 1 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$

15.1.2. PROPRIETĂȚI CHIMICE

Calcogenii cu 6 electroni de valență și cu configurația electronică: $ns^2\ np^4$ sau [↑↓] [↑↓ | ↑ | ↑] (ns^2, np^4) își pot completa octetul fie prin ionizare, fie prin formare de legături covalente.

1. *Ionizarea calcogenilor* este un proces endoterm, în care energia de ionizare și afinitatea pentru electroni, $:\ddot{E}\cdot + 2e^- \to :\ddot{E}:^{2-}$ scade cu creșterea lui *Z* (tabelul 15.1). Cîștigînd doi electroni pentru a-și completa octetul, calcogenii manifestă *caracter oxidant*, care scade în grupă cu creșterea lui *Z* și funcționează cu *NO* = −2, în calcogenuri metalice. Caracterul ionic al legăturii formate de E^{2-} depinde de caracterul electropozitiv al partenerului și scade, pentru același metal, de la oxizi la telururi.

2. *Formarea de legături covalente.* În stare normală, atomii acestor elemente au numai 2 electroni necupiați și *pot forma* numai *două covalențe normale*, conform regulii covalenței a lui Sidwick: 8 − 6 = 2. *Compușii binari* astfel rezultați, de tipul EX_2, *au caracter ionic* cînd X este un element electropozitiv, *covalent nepolar* sau *polar* cînd X este un element electronegativ sau hidrogenul.

Prin activarea atomilor, aceste elemente *pot forma și compuși tetra-* sau *hexacovalenți, exceptînd oxigenul,* datorită unor tranziții electronice $p \to d$ sau $s \to d$, cu trecerea de la configurația ns^2np^4 la configurația: $ns^1np^3nd^2$.

Combinațiile hexacovalente caracteristice acestor elemente sînt hexafluorurile de tipul EF_6 (E = S, Se, Te), care au o structură octaedrică (hibridizare sp^3d^2).

Odată format octetul, aceste elemente pot juca și rolul donorului de electroni și să formeze prin cele două perechi de electroni neparticipanți, 2 electroni *s* și 2 electroni *p*, două *legături coordinative*, ca de exemplu în:

oxizi, oxoacizi, tioacizi $S \leftarrow Sb(OH)_3$, tiosăruri $S \leftarrow Sb(SNa)_3$, *oxidamine* $R_3N \rightarrow O$, *sulfoxizi* $R_2S \rightarrow O$, *sulfone* $R_2S\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{smallmatrix}$.

Manifestă o *tendință* însemnată *de a forma legături duble* $p\pi-p\pi$ caracteristice la oxigen, $d\pi$- $p\pi$ și $p\pi$- $d\pi$, caracteristice la S, Se. Telurul ca și iodul din grupa a VII-a și stibiul în grupa a V-a, avînd o rază atomică mare nu formează cu oxigenul legături hibride cu participarea *OAd*, ci numai legături σ, din care cauză *NC* al acestui element față de oxigen crește la 6.

Cu hidrogenul calcogenii *formează hidruri covalente polare* de tipul EH_2, iar cu oxigenul oxizi de tipul EO, EO_2 și EO_3, ultimii doi cu caracter de anhidride ale acizilor de tipul H_2EO_3 și H_2EO_4.

15.1.2.1. VARIAȚIA PROPRIETĂȚILOR CHIMICE ÎN GRUPĂ

Caracterul electronegativ al calcogenilor, *inferior halogenilor, scade în grupă cu creșterea lui Z*, datorită:

a) scăderea afinității față de electroni (electroneagtivității) de la 3,50 la oxigen, la 2,01 la Te și 1,76 la Po;

b) scăderea afinității față de hidrogen; hidrurile de tip H_2E au $\Delta H = -68{,}3$; $-4{,}8$; $+18{,}5$ și 369 kcal/mol, iar energia legăturii E—H, în kcal/mol: 110,2; 82,6; 73,0 respectiv 57,5 (H_2Te), ceea ce explică scăderea stabilității termice de la H_2O la H_2Te;

c) creșterea caracterului metalic, manifestat prin *pt* și *pf* ridicate ale compușilor halogenați ai Te și Po, existența ionilor Te^{4+} și Po^{4+} în compuși de tipul, $E(SO_4)_2$, $E(NO_3)_4$ (E = Te, Po) etc., rețelele ionice ale TeO_2, PoO_2, comportarea lor față de HX cu care formează TeX_4, PoX_4 și formarea hidroxidului $Po(OH)_4$;

d) creșterea *NC* și a tendinței de a forma complecși anionici cu *NC*=6 sau chiar 8 ca: $SeBr_6^{2-}$, TeX_6^{2-}, PoI_6^{2-}, TeF_8^{2-}, cu creșterea lui *Z* (tabelul 15.2);

Tabelul 15.2

Compuși ai calcogenilor și configurația lor spațială

Valență	*Număr de legături*	*Configurație spațială*	*Exemple*
II	2	Unghiulară	M_2S, H_2T, S_n
	3	Piramidală	M_3S^+
	4	Plan pătratică	$Te[SC(NH_2)_2]_2Cl_2$
IV	2	Unghiulară	SO_2
	3	Piramidală	SF_3^+, SOF_2, SO_3^{2-}
		Trigonal-planară	$(SeO_2)_n$
	4	Bipiramidă trigonală	SF_4, RSF_3,
		Tetraedru	Me_3SO^+
	5		SF_5^-, TeF_5^-
	6	Octaedru	$SeBr_6^{2-}$, PoI_6^{2-}, $TeBr_6^{2-}$, TeI_6^{2-}
VI	3	Trigonal-planară	$SO_3(g)$
	4	Tetraedru	SeO_4^{2-}, $SO_3(s)$, SeO_2Cl_2
	5	Bipiramidă trigonală	SOF_4
	6	Octeadru	RSF_5, SeF_6, $Te(OH)_6$
	8	—	TeF_8^{2-}

e) scăderea stabilității compușilor cu *NO* maxim, +6, cu creșterea lui *Z* și scăderea tendinței de a forma legături de hidrogen de la oxigen la sulf.

Oxigenul și poloniul, primul și ultimul element din grupă și chiar telurul au unele proprietăți deosebite, specifice, față de restul elementelor din grupă.

Oxigenul, singurul element din grupă *în stare gazoasă*, are *cea mai mare reactivitate chimică* și funcționează constant cu $NO = -2$, exceptînd peroxizii (−1), superoxizii (−1/2), $O_2[PtF_6]$ (+1) și O_nF_2 (+2). Electronegativitatea inferioară a S (2,5) și Po (1,76) indică caracterul ionic inferior al compușilor analogi oxigenului, tendința foarte redusă a sulfului de a forma legături de hidrogen și inexistența lor la Se, Te și Po.

Apa are *caracter amfoter* și *pt* și *pf anormal de ridicate* comparativ cu hidrurile analoage ale celorlalte elemente din grupă; oxigenul are indice de coordinare inferior 2, 3 sau cel mult 4, față de 6 la celelalte elemente și chiar 8 la Te.

Poloniul este un element *radioactiv*, cu *cea mai scăzută electronegativitate* (1,76) și *cel mai accentuat caracter electropozitiv;* formează cationul Po^{4+}, iar PoO_2 cu o rețea ionică, formează cu hidracizii halogenilor, halogenurile de tipul PoX_4, iar cu apă, hidroxidul $Po(OH)_4$.

Telurul, la fel ca și Po formează TeO_2 cu o rețea ionică, cationul Te^{4+}, compuși cu $NC = 6$ (H_6TeO_6) sau chiar 8 (TeF_8^{2-}), iar telurații nu sînt izomorfi cu sulfații și seleniații.

Și sulful prezintă o tendință însemnată de a forma catene, mult mai reduse la selen și telur, de exemplu, polisulfurile S_n^{2-}, sulfanii XS_nX (X = halogen, CN, − NR_2), acizi politionici $H_2S_nO_6$.

15.2. OXIGENUL, Z = 8; O = 15,9994

15.2.1. CARACTERIZARE GENERALĂ

Oxigenul *cel mai răspîndit element în natură* (tabelul 11.1) are o *mare reactivitate chimică* și reacționează direct cu toate elementele, la temperatura ordinară sau la încălzire, exceptînd gazele rare, halogenii și metalele nobile. Ținînd seama de stabilitatea mare a O_2, $\Delta H = 118,2$ kcal/mol, formarea noilor legături trebuie să fie puternic exotermă, pentru a compensa endotermicitatea provenită prin disocierea O_2.

Oxigenul *oxidează substanțele compuse* incomplet oxidate, ca hidrurile nemetalelor, oxizii, sulfurile, sulfiții, ditioniții, azotiții, hipofosfiții, arseniții, ionii Ti^{2+}, Ti^{3+}, V^{2+}, V^{3+}, Cr^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{+}, Hg_2^{2+} etc. la compuși cu *NO* superioare; oxidarea HCl are loc numai în prezența $CuCl_2$ drept catalizator iar a NH_3 la N_2 în absență de catalizatori și la oxid de azot în prezența acestora.

Oxigenul molecular poate funcționa ca ligand în combinații complexe mono- sau dinucleare ale Co, Ni, Pd, Pt, Ir, unele din ele cu rol important ca transportori de oxigen.

Diagrama nivelelor energetice a unor specii diatomice ale oxigenului este indicată în figura 15.1

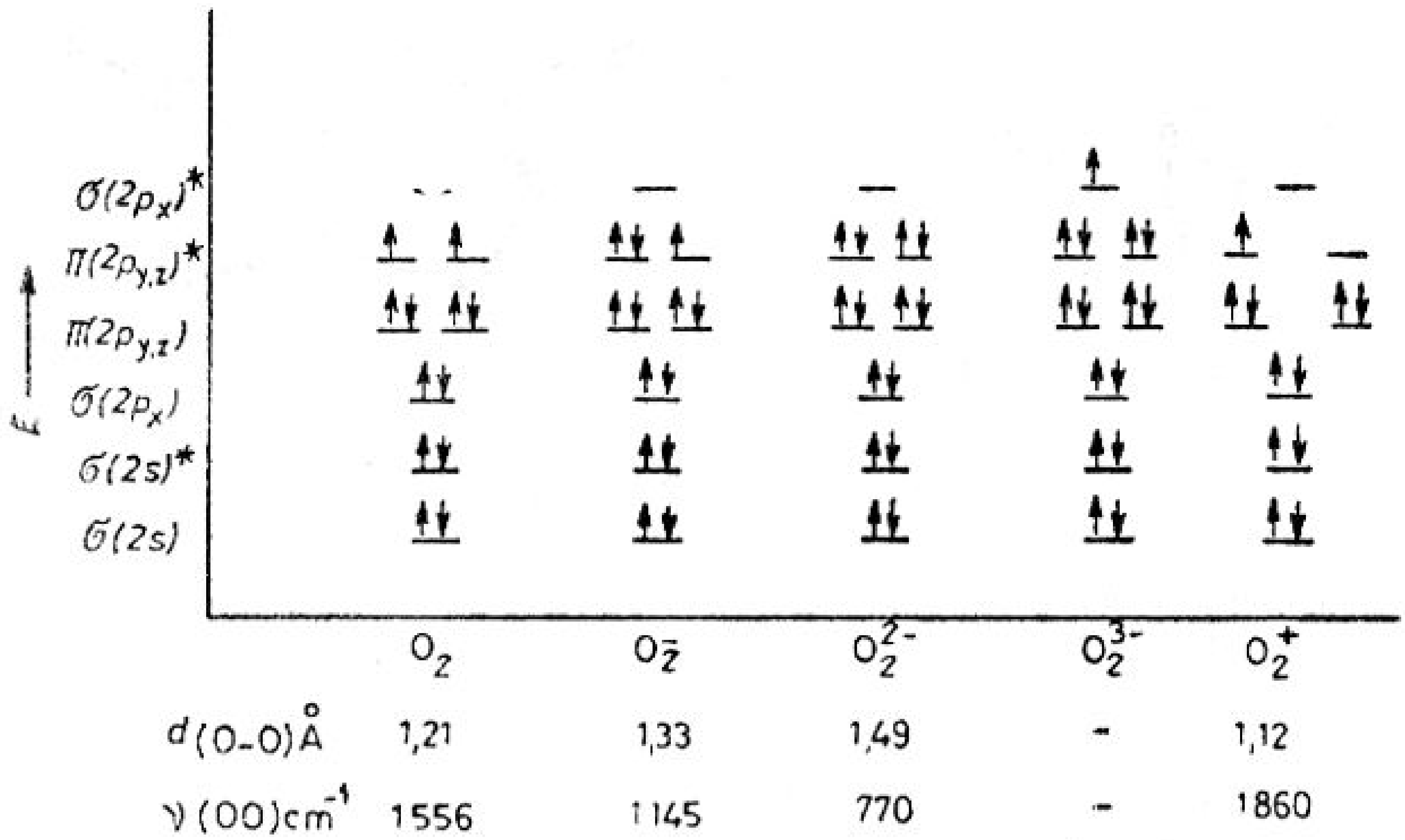


Fig. 15.1. Diagrama nivelelor de energie ale O_2, O_2^-, O_2^{2-} O_2^{3-} și O_2^+.

15.2.2. LEGĂTURI COVALENTE ȘI STEREOCHIMIA COMPUȘILOR OXIGENULUI

1. *Oxigenul dicoordinat, NC = 2.* Atomul de oxigen cu 2 electroni necuplați formează în mod normal două covalențe în compușii de tip X—O—X, întîlniți în oxizii covalenți, apă, alcooli, eteri etc., care au caracter covalent dacă electronegativitatea partenerului este apropiată de cea a oxigenului, sau polar, cînd ea este destul de diferită, dar mai mare de 2. Configurația spațială a acestor compuși este liniară sau unghiulară, legăturile X—O—X fiind, în general, legături σ, cu unghiuri de 180° în cazul compușilor liniari sau variind de la 104,5° în H_2O la 111° în $(CH_3)_2O$ în cazul celor unghiulari.

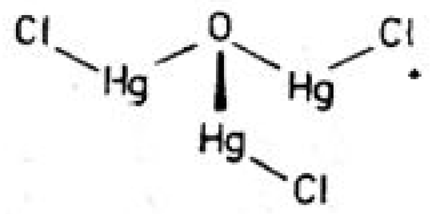
În cazul în care atomii X dispun de *OA d* capabili să interacționeze cu perechi de electroni neparticipanți ai atomului de oxigen legătura X—O capătă caracter de legătură π, însoțită de micșorarea distanței X—O și de creșterea unghiului X—O—X, de exemplu $(C_6H_5)_2O$ (124°), $H_3Si—O—SiH_3$ (> 150°) și unghiul Si—O—Si în cuarț (142°).

Compuși liniari se întîlnesc rar în: $[Cl_5Ru^{IV}—O—Ru^{IV}Cl_5]^{4-}$ și $(C_5H_5)Cl_2Ti^{III}—O—Ti^{III}Cl_2(C_5H_5)$.

2. *Oxigenul tricoordinat, NC = 3.* Oxigenul dispune de două perechi de electroni neparticipanți cu care poate forma compuși tri sau tetracoordinați. Tricoordinat, oxigenul se întîlnește în ionii oxoniu: H_3O^+, R_2OH^+, ROH_2^+, R_3O^+ și în complecși donor-acceptor ca $(C_2H_5)_2\overset{(+)}{O} \rightarrow \overset{(-)}{B}F_3$, în acetații bazici a unor metale trivalente de tip $M_3O(O_2CCH_3)_6L_3$, (M = Mn, Cr, Fe, Ru), precum și în $(ClHg)_3O^+$ (fig. 15.2), $(CH_3Hg)_3O^+$.

3. *Oxigenul tetracoordinat, NC = 4*, se întîlnește în acetatul bazic de Be și Zn, de tipul, $M_4O(CH_3CO_2)_4$ (fig. 15.3), precum și în $R_2O \cdot 2InR_3$.

4. *Oxigenul unicoordinat și legături multiple cu oxigenul.* Oxigenul poate funcționa ca acceptor a unei perechi de electroni neparticipanți de la molecule care conțin ca atom donor N, P, As, în amino-(fosfo-arseno) oxizi,



$d(HgO) = 2{,}03$ Å
$d(HgOl) = 2{,}28$ Å
$<(OHgCl) = 175°$
$<(HgOHg) = 120°$

Fig. 15.2. Parametrii structurali ai $(ClHg)_3O^+$

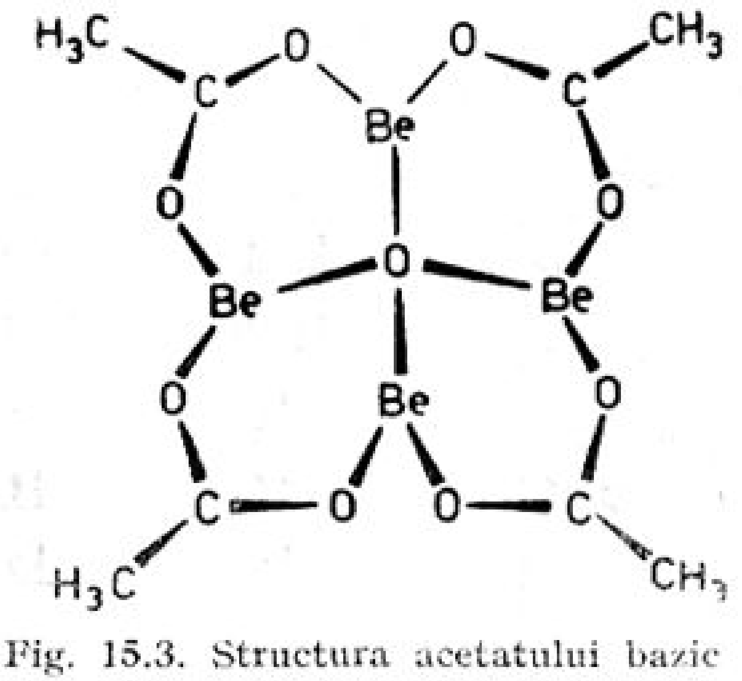


Fig. 15.3. Structura acetatului bazic de beriliu, $Be_4O(CH_3COO)_4$

$\overset{(+)}{R_3N} \rightarrow \overset{(-)}{\ddot{\underset{..}{O}}}:$, sulfoxizi, $\overset{(+)}{R_2S} \rightarrow \overset{(-)}{\ddot{\underset{..}{O}}}:$, sulfone, $R_2S\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{smallmatrix}$; oxoanionii ca XO_4^-, PO_4^{3-}, MnO_4^-, $OsCl_4O_2^{2-}$ etc., conţin legături π. Oxigenul ca şi azotul cap de serie în grupa a V-a, prezintă o tendinţă accentuată de a forma legături duble de tip $p\pi$-$p\pi$ (CO, CO_2, NO, N_2O, cetone, acizi carboxilici), $d\pi$-$p\pi$ şi $p\pi$-$d\pi$.

Tipurile de hibridizare şi configuraţiile spaţiale frecvent întîlnite la compuşii oxigenului sînt indicate în figura 15.4.

5. *Catenarea oxigenului.* Oxigenul prezintă o tendinţă redusă de catenare în peroxizi O_2^{2-}, superoxizi O_2^-, în ozon O_3, ozonide O_3^- etc.

15.3. OXIZII

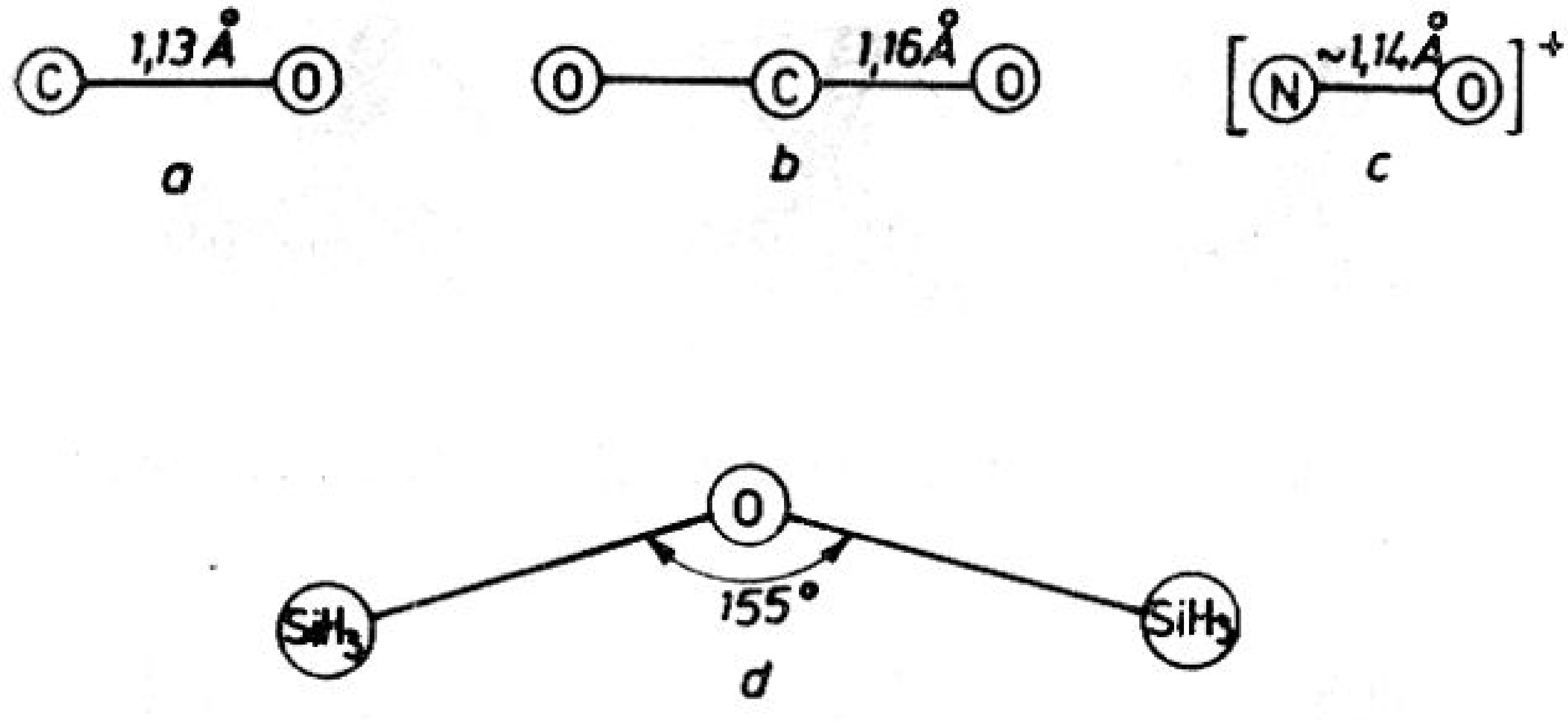
15.3.1. CARACTERIZARE GENERALĂ

Compuşii binari ai oxigenului în care electronegativitatea elementului partener este inferioară oxigenului, se numesc *oxizi*. Sînt de tipul: E_2O, EO, E_2O_3, EO_2, E_2O_5, EO_3, E_2O_7, şi EO_4, în care *NO* maxim faţă de oxigen corespunde cu numărul grupei, exceptînd Cu, Ag, Au, H, F, He, Ne, Ar, unele lantanide şi elementele din grupa a VIII-a, exceptînd Ru, Os. La iod şi seleniu se cunosc oxocompuşi cu *NO* maxim, dar nu şi oxizi.

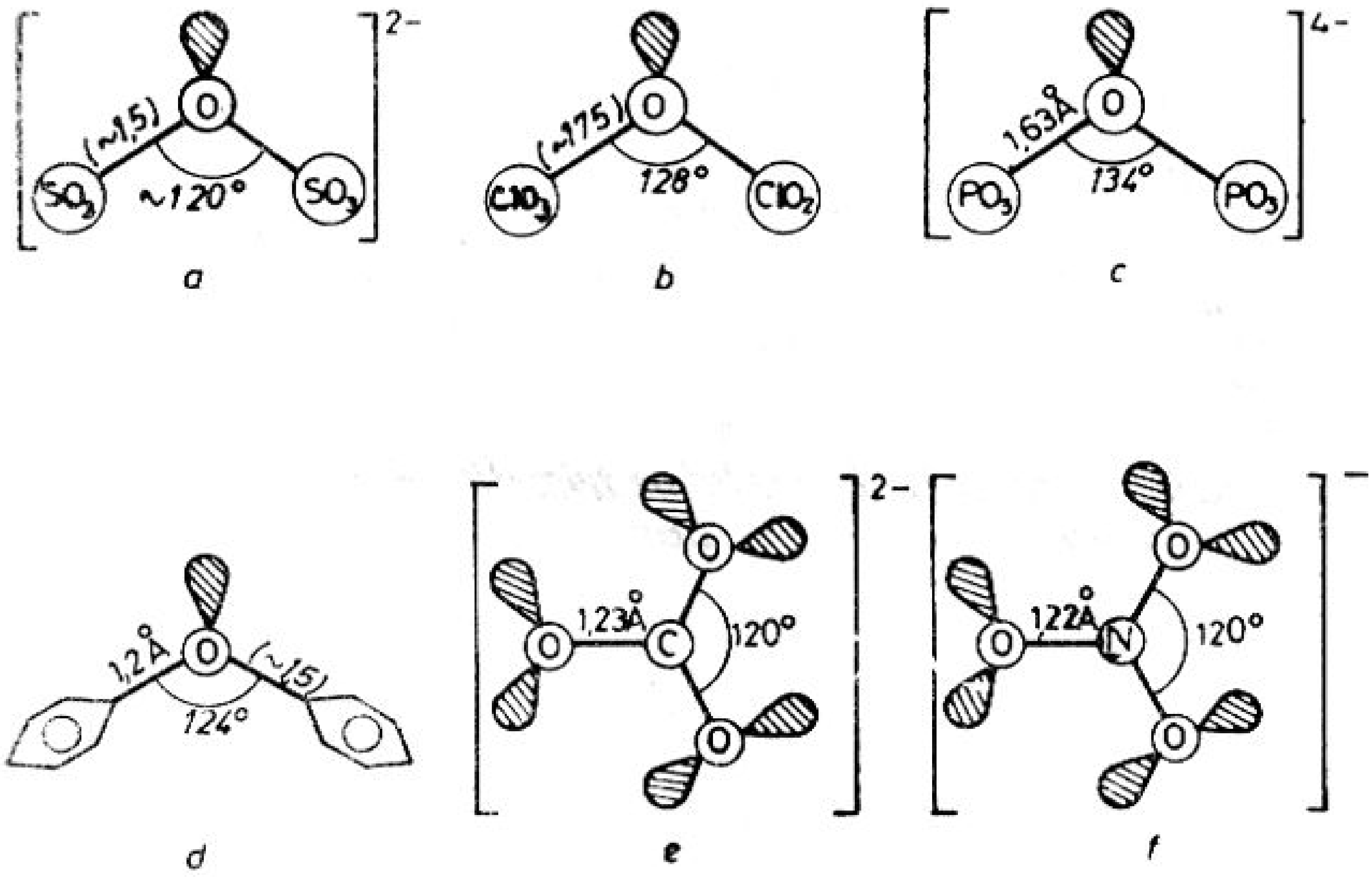
Elementele cu *Z* mare din grupele III—VI formează cîte doi oxizi: unul în stare de oxidare mai joasă cu două unităţi, Tl_2O şi Tl_2O_3; SnO şi SnO_2; Sb_2O_3 şi Sb_2O_5; TeO_2 şi TeO_3. Oxizii la *NO* inferioare sînt mai stabili comparativ cu cei cu *NO* superioare la elementele cu caracter metalic pronunţat.

Stabilitatea termică a oxizilor este cu atît mai mare cu cît căldurile lor de formare şi energia lor reticulară au valori mai mari. Oxizii formaţi din cationi analogi cu configuraţie de 18 electroni sau incompletă au călduri de formare inferioare celor cu configuraţie de octet, cu aceeaşi sarcină şi raze apropiate.

Oxizii formează frecvent minereuri în natură, litosfera fiind constituită din oxizi în proporţie de aproximativ 17%, în greutate.



1.



2.

Fig. 15.4. *a.* Tipuri de hibridizări la compuși ai oxigenului:
1 — hibridizarea sp: **a** — **oxid** de carbon; *b* — **dioxid de carbon**; *c* — **ionul** nitrosoniu; *d* — disiloxan;
2 — hibridizarea sp^2 (*a*) — ionul disulfat; (*b*) — **heptoxidul** de clor; (*c*) — **ionul difosfat**; (*d*) — difenil eterul;
(*e*) — ionul carbonat; (*f*) — ionul **nitrat**;

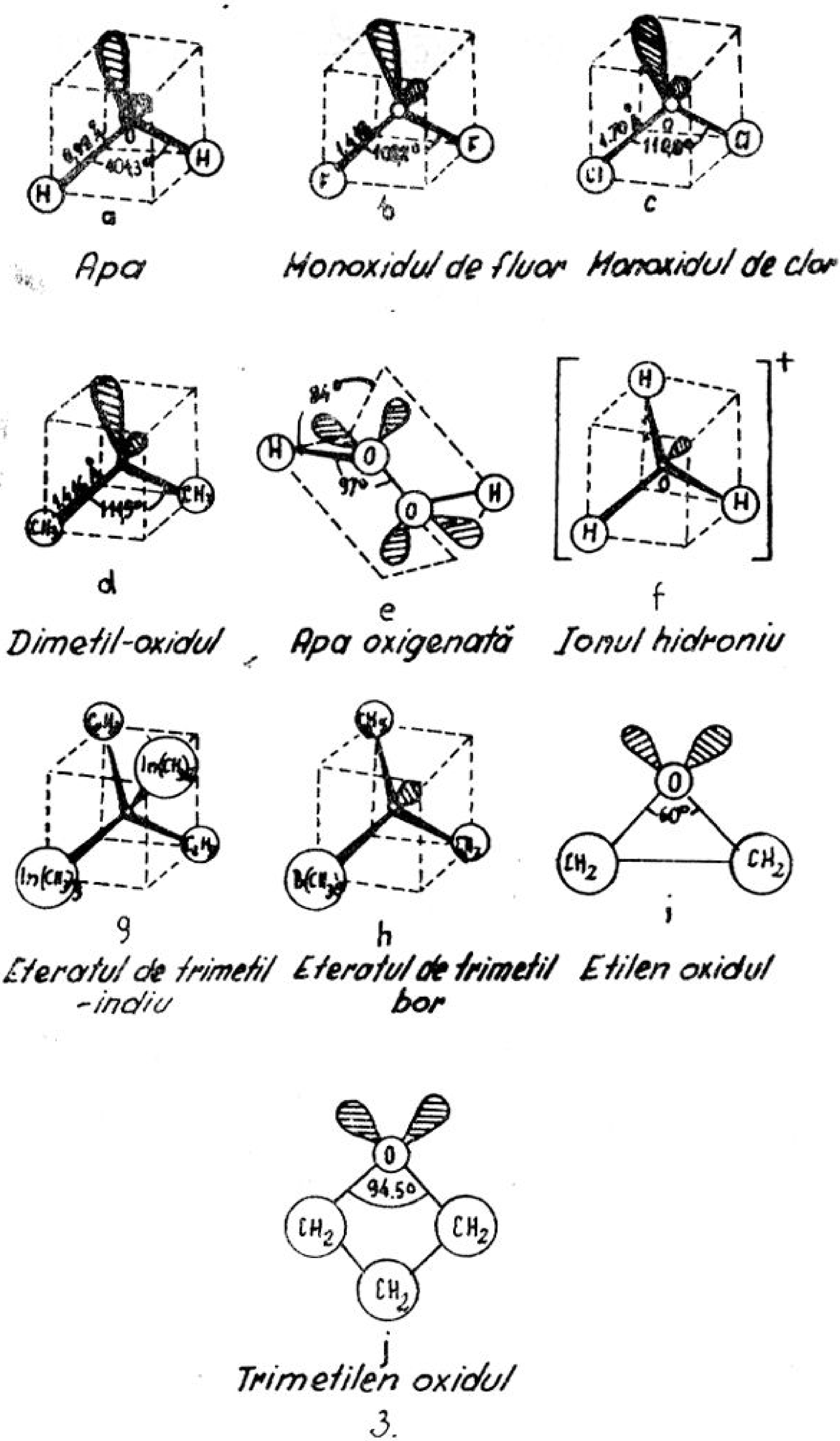


Fig. 15.4. *b*. Tipuri de hibridizări la compuşi ai oxigenului:

3 — hibridizarea sp^3: (*a*) — apa; (*b*) — monoxidul de fluor; (*c*) — monoxidul de clor; (*d*) — dimetiloxidul; (*e*) — apa oxigenată; (*f*) — ionul hidroniu; (*g*) — eteratul de trimetil indiu; (*h*) — eteratul de trimetilbor; (*i*) — etilenoxidul; (*j*) — trimetilenoxidul.

Oxizii se pot obține prin:

a) arderea elementelor în aer sau oxigen;

b) descompunerea termică a hidroxizilor (exceptînd cei ai metalelor alcaline), a peroxizilor, superoxizilor sau a unor oxosăruri (nitrați, carbonați, sulfați, oxalați);

c) oxidarea (prăjirea) *sulfurilor* (exceptînd cele ale metalelor nobile);

d) reducerea oxoacizilor cu caracter oxidant;

e) deshidratarea oxoacizilor;

f) reducerea oxizilor cu *NO* superioare pentru cei cu *NO* inferioare, în anumite condiții.

15.3.2. CLASIFICARE

Oxizii se clasifică în *oxizi propriu-ziși* și în *peroxizi*.

Oxizii propriu-ziși conțin ionul O^{2-} și pot fi considerați ca derivînd din apă prin înlocuirea atomilor de hidrogen cu atomii altor elemente.

Peroxizii conțin ionul O_2^{2-} și pot fi considerați ca derivînd din apa oxigenată prin înlocuirea atomilor de hidrogen cu atomi ai metalelor alcaline sau alcalino-pămîntoase.

După proprietățile lor acido-bazice, oxizii propriu-ziși, se pot clasifica în *oxizi acizi, bazici, salini, (amfiprotici)* și *indiferenți*.

După caracterul legăturii element-oxigen, care variază de la electrovalență la covalență, după natura elementului, se clasifică în *oxizi cu structuri ionice, structuri covalent-ionice și structuri covalente* (tab. 15.3, *a*). În perioade caracterul covalent al legăturii element-oxigen crește cu creșterea lui *Z*, iar în grupe scade. În perioadele 2, 3, 4, căldura de formare a oxizilor este maximă la elementele bivalente (Be, Mg, Ca) din grupa a II-a, în perioadele 5, 6 la elementele trivalente (Y, La) din subgrupa a III-a, iar în perioada a 7-a la Th. La oxizii de tip E_2O și EO_2, căldurile de formare cresc, în general, cu creșterea raportului r_E/r_O. Dintre oxizii nemetalelor *cea mai mică stabilitate o au oxizii halogenilor și ai azotului*, compuși endotermi, cu excepția I_2O_5 slab exoterm, oxigenul, clorul și azotul avînd electronegativități apropiate 3, 5, respectiv 3,0; cei mai stabili oxizi nemetalici sînt: P_4O_{10}, SiO_2, CO_2 și B_2O_3.

Tabelul 15.3, *a*

A Structuri ionice	B Structuri covalent ionice		C Structuri covalente			
						H
Li	Be	B	C	N	–	F
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	(At)
(Fr)	(Ra)					

În cadrul oxizilor metalici stabilitate minimă au oxizii metalelor nobile, iar maximă cei ai metalelor de tip *s* şi Al_2O_3.

Oxizii cu $\Delta H \leqslant -68{,}3$, respectiv $\leqslant -94{,}45$ kcal/mol, căldurile de formare ale apei, respectiv ale CO_2, sînt uşor reduşi de hidrogen, respectiv de carbon.

Structurile cristaline ale oxizilor sînt redate în tabelul 15.3, *b*, ele depind de dimensiunile, sarcinile electrice şi tendinţa de polarizare ale componenţilor.

Tabelul 15.3, b

Structura cristalină a oxizilor

Oxizi	*Tip de structură*	*NC* E : O	*Exemple*
E_2O	Antifluorită	4 : 8	$Li_2(Na, K, Rb)_2O$
	Cuprit	2 : 4	Cu_2O, Ag_2O
EO	NaCl	6 : 6	Mg(Ca, Sr, Ba, Cd)O
	ZnS (blendă)	4 : 4	V(Mn, Fe, Co, Ni, Ti, Nb)O
	ZnS (würtzită)	4 : 4	ZnO, BeO
E_2O_3	α-Al_2O_3(corindon)	6 : 4	α-Al_2O_3, α-Fe_2O_3, Cr_2O_3, Ti_2O_3, α-Ga_2O_3, Rh_2O_3, V_2O_3
	La_2O_3	6 : 4	La_2O_3, Ce_2O_3, Nb_2O_3, Pr_2O_3
	Mn_2O_3	6 : 4	α-Mn_2O_3, $Sc_2(In, Y, Tl, Sn)_2O_3$
EO_2	Fluorită (CaF_2)	8 : 4	Ce(Pr, Zr, Hf, Th, U, Np, Pu, Am)O_2 Po(Cm)O_2
	Rutil (TiO_2)	6 : 3	Ge(Sn, Pb, Ti, V, Nb, Mn)O_2 Ru(Os, Ir, Cr, Mo, W, Re, Te)O_2
	Cuarţ (SiO_2)	4 : 2	SiO_2, GeO_2
EO_3	ReO_3	6 : 2	ReO_3, β-WO_3
	Structuri stratificate		
E_2O	$CdCl_2$	6 : 3	Cs_2O
EO	PH_4I		SnO, PbO
EO_3	—		MoO_3
	Structuri în lanţ		
E_2O_3			Sb_2O_3
EO_2			SeO_2

15.3.2.1. OXIZII ACIZI

Oxizii acizi sînt oxizii nemetalelor sau ai metalelor din subgrupele IV, *b*—VIII, *b* la numere de oxidare maxime şi sînt de natură covalentă; de fapt elementele cu electronegativităţi superioare la 2,1 sau stare de oxidare $\geqslant 4$ formează oxizi covalenţi. Oxizii acizi reacţionează cu: apa (excepţie SiO_2) şi formează oxoacizii corespunzători, de unde şi denumirea lor de *anhidride,* cu oxizii bazici, bazele şi sînt reduşi de reducători puternici (H_2, C, CO, Al) la *NO* inferioare, dacă căldura lor de formare este mai mică sau egală cu căldura de formare a oxidului reducătorului.

Oxizii nemetalelor din perioada 2, exceptînd O_nF_2, conțin legături π *($p_\pi p_\pi$)*, iar cei din perioadele următoare și legături π *($p_\pi d_\pi$)*.

Elementele S_8, Se_8, P_4, As_4 și Sb_4 formează, în afară de oxizi cu molecule definite, fără duble legături de tipul E_4O_{10} și molecule catenare sau bidimensionale (stratificate) sau ciclice: $(SO_3)_3$, $(SO_3)_n$ (15.9.2.2), $(SeO_2)_n$, $(E_2O_3)_n$ (E = As, Sb) (16.13.1). Unii oxizi acizi ca B_2O_3, SiO_2, P_4O_{10}, SO_3, GeO_2, As_2O_3, SeO_2, Sb_2O_3 sînt polimorfi, cu modificații cristaline sau cu aspectul sticlei (B_2O_3, SiO_2, P_4O_{10}, SeO_2).

În funcție de diferența de electronegativitate a partenerului structurile cristaline ale oxizilor nemetalici variază în sensul:

Structuri moleculare simple → Polimeri → Rețele covalente → Rețele ionice.

15.3.2.2. OXIZII BAZICI

Oxizii bazici sînt oxizii metalelor cu *NO* inferioare, au caracter ionic cei cu electronegativități sub 1, 8 și $NO < 4$; conțin în rețeaua lor cristalină compactă ionul O^{2-} cu distanțe M—O egale cu suma razelor ionice ale componenților.

Oxizii bazici solubili (grupele I și II principale) reacționează cu apa și formează hidroxizii corespunzători. Oxizii bazici mai reacționează cu oxizii acizi, acizii și sînt reduși de reducători puternici (C, CO, H_2, Mg, Al) la metalele respective, cînd căldura lor de formare este inferioară sau egală cu căldura de formare a oxidului reducătorului.

15.3.2.3. OXIZII AMFOTERI (AMFIPROTICI)

Oxizii amfoteri (amfiprotici) sînt oxizii unor metale reprezentative Al_2O_3, Ga_2O_3, In_2O_3, GeO_2, SnO, PbO, Bi_2O_3 sau tranziționale Cr_2O_3, Fe_2O_3, ZnO, CdO, precum și Sb_2O_3; sînt greu sau insolubili în apă și manifestă caracter acid față de bazele tari și caracter bazic față de acizii tari:

$$H_2O + Zn^{2+} \xleftarrow{2H^+} ZnO \xrightarrow{+2OH^- + H_2O} [Zn(OH)_4]^{2-}$$

15.3.2.4. OXIZII INDIFERENȚI

Oxizii indiferenți sînt oxizii unor elemente în stare de oxidare inferioară, care nu posedă, în sens obișnuit, proprietăți acido-bazice (N_2O, CO); sînt oxizi neutri.

15.3.3. PEROXIZI ȘI SUPEROXIZI

Peroxizii și superoxizii sînt compuși binari ai oxigenului, care conțin în moleculă ionul O_2^{2-}, respectiv O_2^-. Peroxizi formează metalele alcaline și alcalino-pămîntoase, cu excepția Li, Be, iar superoxizi numai metalele alcaline, cu excepția Li.

Peroxizii și superoxizii reacționează cu apa și cu acizii conform reacțiilor:

$$Na_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2O_2; \quad 2KO_2 + H_2O \rightarrow 2KOH + H_2O_2 + 1/2O_2$$

$$Na_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O_2; \quad 2KO_2 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + H_2O_2 + O_2$$

La încălzire disociază termic punînd în libertate O_2 şi M_2O.

Peroxizii şi superoxizii au caracter oxido-reducător, predominînd caracterul oxidant, deoarece pot reacţiona conform schemelor:

$$O_2^{2-} + 2e^- \rightarrow 2O^{2-} \text{ (caracter oxidant)}; \quad O_2^{2-} - 2e^- \rightarrow O_2 \text{ (caracter reducător)}$$

Caracterul lor oxidant se manifestă în soluţii apoase acidulate, alcaline sau în topituri, faţă de bromuri, ioduri, sulfiţi, ditioniţi, tiosulfaţi, fosfiţi, arseniţi, nitriţi etc.

$$2Cr_2O_3 \cdot FeO + 7Na_2O_2 \rightarrow 4Na_2CrO_4 + Fe_2O_3 + 3Na_2O$$

Peroxizii şi superoxizii reacţionează cu CO şi CO_2, fiind utilizaţi ca rezervă de oxigen în măştile scafandrilor sau primenirea aerului în săli supraaglomerate conform reacţiilor:

$$Na_2O_2 + CO \rightarrow Na_2CO_3; \quad 2KO_2 + CO \rightarrow K_2CO_3 + O_2$$

$$Na_2O_2 + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + 1/2O_2; \quad 2KO_2 + CO_2 \rightarrow K_2CO_3 + 3/2O_2$$

Superoxizii conţin un electron impar situat într-un *OM* vacant, de energie mare $[:\ddot{O} \doteq \ddot{O}:]^-$ şi sînt paramagnetici şi coloraţi.

Peroxizii şi superoxizii se deosebesc de dioxizi (MnO_2, PbO_2) prin solubilitatea lor în apă şi comportarea faţă de HCl cînd pun în libertate H_2O_2 şi prin caracterul lor oxido-reducător; dioxizii sînt insolubili în apă, la tratare cu HX (exceptînd HF) pun în libertate halogenul respectiv (au numai caracter oxidant).

Importanţă practică prezintă Na_2O_2 *(oxilita)*, sursă de oxigen în măştile scafandrilor, primenirea aerului în săli supraaglomerate şi Na_2O_2 şi MgO_2, în industria textilă, farmaceutică şi cosmetică.

15.4. OZONUL, O_3

15.4.1. CARACTERIZARE GENERALĂ

Stare alotropică a oxigenului, *ozonul* se obţine în toate procesele fizico-chimice din care rezultă oxigen atomic alături de oxigen, molecular, conform reacţiei, puternic endoterme:

$$O_2 + \text{Energie} \rightarrow 2O; \quad 2O + 2O_2 \rightarrow 2O_3; \quad \Delta H = 34 \text{ kcal/mol.}$$

Ozonul se descompune termic uşor în oxigen molecular şi atomic, reacţie care explică caracterul lui puternic oxidant; catalizatori ca MnO_2, PbO_2, accelerează descompunerea. Un amestec de oxigen cu $<10\%$ O_3 este stabilit la temperatura ordinară.

Ozonul are un caracter *oxidant superior oxigenului* şi reacţionează după schemele:

$$O_2O + E \rightarrow EO + O_2 \quad (15.7);$$

$$O_2O + 2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + 3H_2O \quad (15-8);$$

$$E_0 = 2{,}07V.$$

Potenţialul de oxidare al ozonului este depăşit de fluor, oxigen atomic şi OF_2. Ozonul oxidează sulfurile, sulfiţii, ditioniţii, tiosulfaţii la sulfaţi,

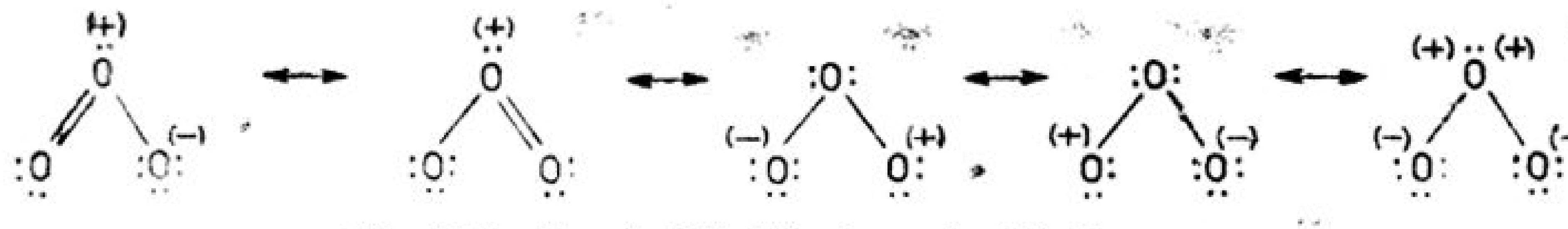


Fig. 15.5. Structuri limită ale moleculei de ozon.

hidracizii halogenilor (exceptînd HF), bromurile și iodurile la halogeni, apa la oxigen, NH_3 la NO_2^-, Mn(II) la Mn(VII), în prezența Ag^+, metalele și ionii metalelor tranziționale de la *NO* inferioare la *NO* superioare (exceptînd Au, Pt, Ir).

$$PbS + 4O_2O \rightarrow PbSO_4 + 4O_2;$$

$$2Mn(NO_3)_2 + 5O_2O + 3H_2O \xrightarrow{Ag^+} 2HMnO_4 + 5O_2 + 4HNO_3$$

Reacționează energic cu multe substanțe organice; cu cele nesaturate formează *ozonide*, nestabile.

Structura O_3 are formă unghiulară și poate fi reprezentată prin structuri limită (fig. 15.5), cu cei doi atomi de oxigen cu o hibridizare intermediară între sp^2 și sp^3, la atomul central.

15.5. SULFUL, Z = 17, S = 32,06

15.5.1. ALOTROPIE ȘI STRUCTURĂ

Sulful solid cristalizat este format din molecule ciclice cu 6, 8, 10 12 atomi de sulf sau din lanțuri infinite de catene, de S ∞.

Ciclooctosulful, S_8, prezintă, sub temperatura de topire, trei modificații polimorfe: *sulful α sau rombic, sulful β sau monoclinic și sulful γ*.

Sulful α sau rombic este sulful obișnuit, termodinamic stabil, colorat în galben citrin, cu $d = 2,06$, *pt* 112, 9°C, insolubil în apă, foarte puțin solubil în alcool, eter, ușor solubil în CS_2; la încălzire la 95,5°C se transformă în sulf monoclinic sau β.

Sulful β sau monoclinic se obține sub formă de cristale aciculare sau prismatice, slab colorate în galben deschis, la răcirea înceată a S α topit; are $d = 1,96$, *pt* 119,2°C și este stabil între 95,6°C (punct de tranziție) și 119,2°C. Sub 95,6°C trece în timp în Sα. Transformarea între cele două forme polimorfe este reversibilă *(forme enantiotrope)*; căldura de transformare polimorfă este mică 0,174 kcal/atom-g sulf.

Sulful monoclinic γ se obține prin cristalizare lentă a sulfului din soluții alcoolice de polisulfură de amoniu, are *pt* 106,8°C și se transformă lent în Sβ și Sα.

Moleculele ciclooctosulfului, adică Sα, Sβ, Sγ, ale sulfului topit colorat în galben și a sulfului în stare de vapori, au forma unor inele (fig. 15.6) în care atomii 1, 3, 5, 7 dintr-un ciclu, sînt situați într-un plan, iar atomii 2, 4, 6, 8 din același ciclu într-un plan paralel cu primul; distanțele interatomice sînt de 2,06Å, cu aproximativ 2% mai scurte decît legătura simplă, σ, S—S, ceea ce denotă o interacțiune $p\pi - d\pi$, iar unghiurile de valență de 105°.

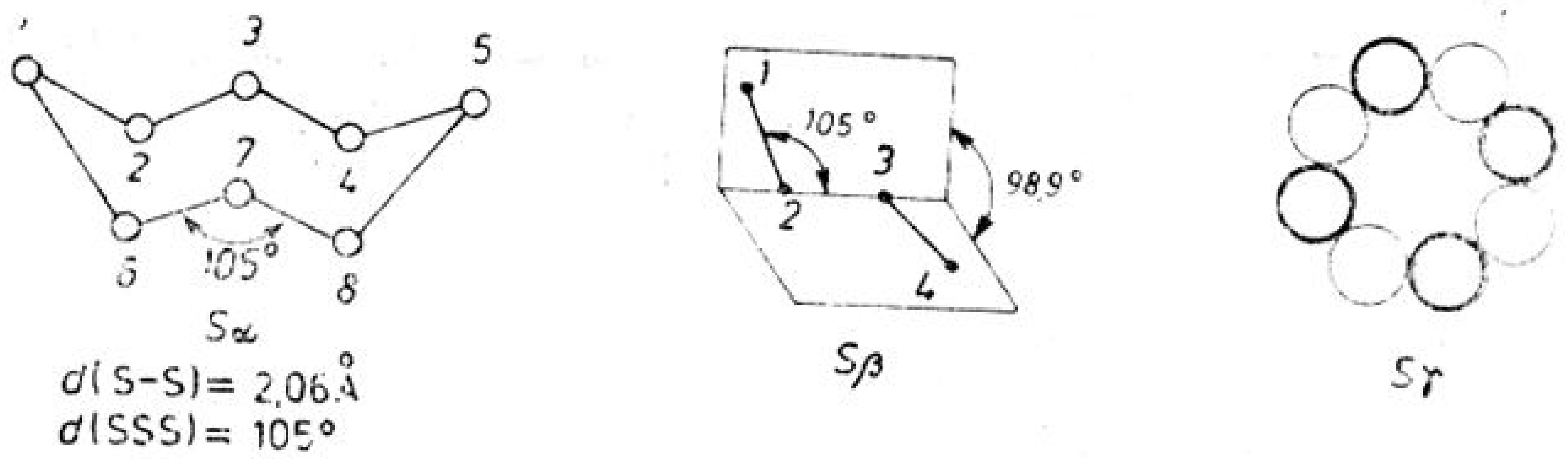


Fig. 15.6. Molecula ciclooctosulfului (S_α, S_γ, S_β).

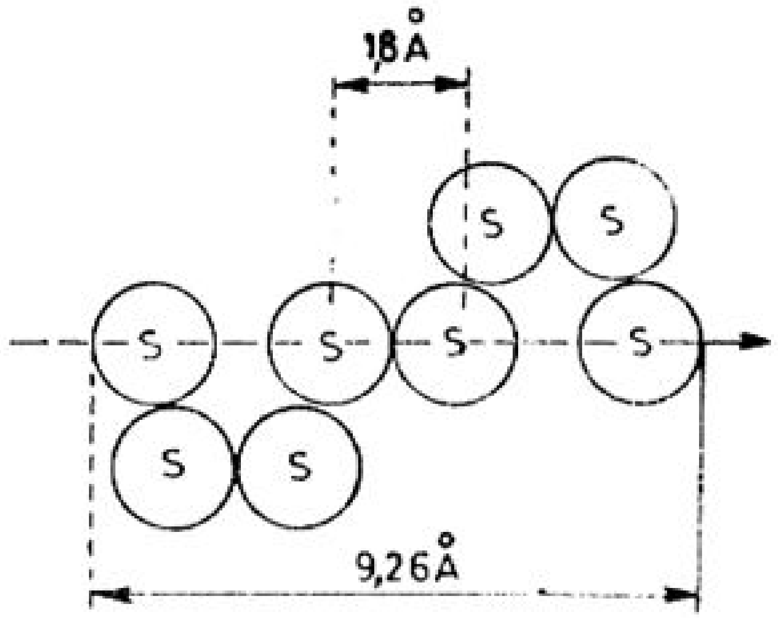


Fig. 15.7. O porţiune din macromolecula sulfului plastic (S_μ).

Sulful plastic sau amorf. Sulful topit şi încălzit la aproximativ 250°C turnat în fir subţire în apă rece se transformă în *sulf plastic,* brun, translucid, elastic şi insolubil. Constituie o formă termodinamic nestabilă la temperatura ordinată; în timp se transformă în $S\alpha$. Firele de sulf plastic, proaspăt obţinute pot fi întinse de 10 ori mai mult decît lungimea lor iniţială. Lăsate libere, firele revin la lungimea lor iniţială (asemănare cu elastomerii şi cauciucul vulcanizat).

Moleculele sulfului plastic sînt formate din mii de atomi, macromolecule de S_n (fig. 15.7), firele alungite sînt constituite din catene lungi, în formă de elice, cu aproximativ 3,3 atomi sulf pe un ciclu al elicei; la revenirea lor la forma iniţială, elicea se încolăceşte neregulat şi spectrul de raze X dispare ca la cauciuc.

2. *Sulful lichid.* Încălzit puţin deasupra *pt* sulful cristalizat se transformă într-un lichid, galben, transparent; încălzit în continuare, începînd de la 116°C, culoarea devine brună şi viscozitatea creşte atingînd un maxim la circa 200°C, cînd devine ca o răşină. Încălzit în continuare viscozitatea descreşte peste 250°C, iar la 400°C devine din nou imobil, colorat în brun pînă la *pf* 444,6°C. Transformările suferite de sulf la încălzire sînt reversibile şi pot fi urmărite în figura 15.8.

Ciclooctosulful, S_8, solid sau topit este format din S_λ, solubil în CS_2; la temperaturi peste 160°C alături de S_λ apare şi S_μ, insolubil în CS_2, colorat în brun, format din macromolecule filiforme, care conţin $5 \cdot 10^5$ pînă la $8 \cdot 10^6$ atomi, uniţi prin legături covalente. În acest caz fiecare margine radicalică a sulfului topit, $\cdot S-(S)_6-S\cdot$, colorat în galben, atacă

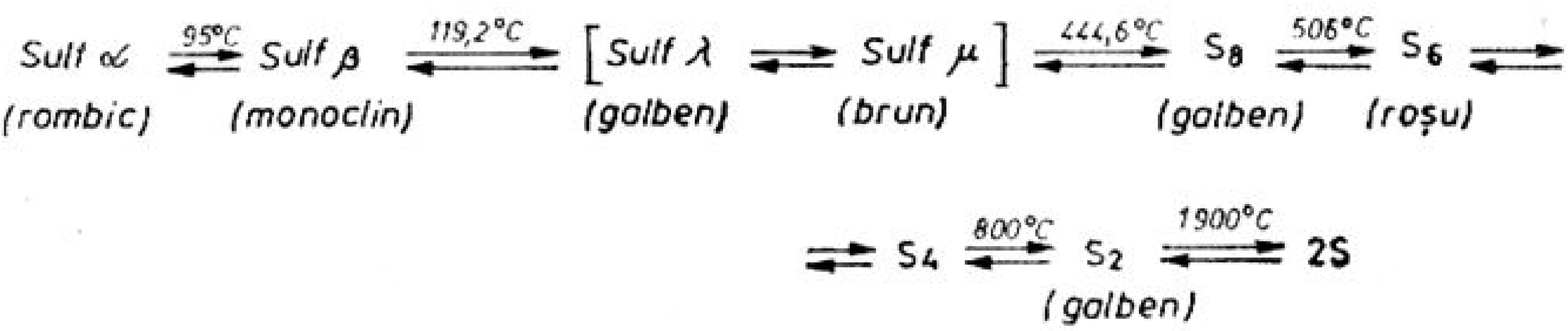


Fig. 15.8. Comportarea sulfului la încălzire.

o moleculă de S_8, rupînd o legătură S—S și legîndu-se de unii din atomii de sulf, formează diradicali din ce în ce mai lungi:

$$\cdot S-(S)_6-S\cdot \xrightarrow{+S_8} \cdot S-(S)_{14}-S\cdot \xrightarrow{+S_8} \cdot S-(S)_{22}-S\cdot \text{ etc.}$$

Lungimea catenelor macromoleculelor depinde de impuritățile conținute; urme de iod duc la micșorarea acestora, datorită stabilizării diradicalilor prin legături marginale S—I.

3. *Sulful în stare de vapori.* Vaporii de sulf, la temperaturi sub *pf* sînt formați din molecule de S_8, iar peste *pf* (444,6°C), ei conțin, în echilibru, specii de S_n ($n = 3-12$) cu structuri ciclice, incomplet cunoscute. Peste 850°C sulful conține numai molecule biatomice, S_2, care pot fi formulate, în analogie cu O_2 astfel: :S$\frac{\cdot\ \cdot}{\cdot\ \cdot}$S:.

Prin răcirea la temperatura azotului lichid, a vaporilor de S_2 se obține *sulful purpuriu,* solid, paramagnetic, instabil și la —80°C, format din molecule de S_2.

15.5.2. PROPRIETĂȚI CHIMICE

Sulful cu configurația electronică exterioară: $3s^2\ 3p^4$ își poate completa octetul prin ionizare sau prin formare de legături covalente (vezi 15.1.2).

Sulful are o electronegativitate inferioară oxigenului și poate funcționa cu *NO*: = —2, +2, +4 și +6. Prezintă o tendință însemnată de încatenare (sulf plastic, acizi politionici (15.10.7). polisulfuri, exceptînd ciclooctosulful cristalizat).

Tipurile de hidridizare din chimia sulfului sînt indicate în tabelul 15.4 și figura 15.9.

Tabelul 15.4

Tipuri de hibridizări în chimia sulfului, Se, Te

Numărul legăturilor formate		*Perechi de electroni neparticipanți*	*Tipul de hibridizare*	*Structura spațială*	*Exemple*
2	2	1	sp^2	Unghiulară	SO_2^*
3	3	0	sp^2	Plan triunghiulară	SO_3^*
4	2	0	sp^3	Tetraedrică	SO_2Cl_2, H_2SO_4
3	1	1	sp^3	Piramidă	$SOCl_2$, R_2SO
2	0	2	sp^3	Unghiulară	H_2S, SCl_2, S_8
4	0	1	$sp^3d_z^2$	Tetraedru deformat	$TeCl_4$
5	0	1	sp^3d^2	Piramidă pătratică	$M^+[SeF_5]^-$; $K[CH_3TeI_4]$
6	0	0	sp^3d^2	Octaedru	SF_6, SeF_6, H_6TeO_6, S_2F_{10}

* Electronii sînt delocalizați.

Sulful, cu o reactivitate inferioară oxigenului, reacționează cu toate elementele, exceptînd gazele rare, N_2, Te, I, Au, Pt și Ir.

a) Cu nemetalele. Afinitatea sulfului față de nemetale scade în grupe cu *Z*; astfel cu halogenii, exceptînd iodul, formează halogenuri covalente

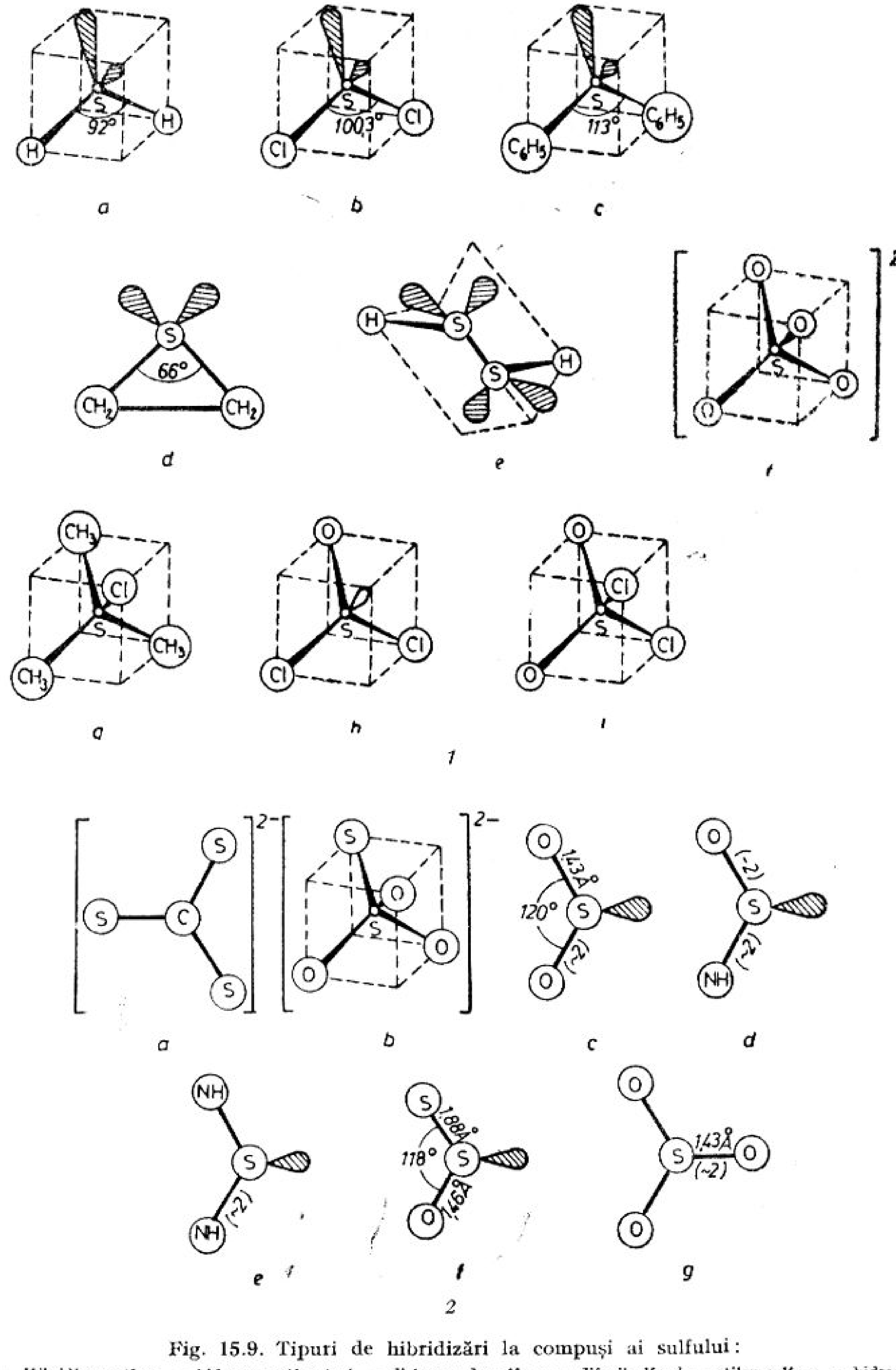


Fig. 15.9. Tipuri de hibridizări la compuși ai sulfului:

1 — Hibridizare sp^3: *a* — hidrogen sulfurat; *b* — diclorura de sulf; *c* — difenilsulf; *d* — etilen sulf; *e* — hidrogen disulfurat; *f* — ionul sulfat; *g* — clorura de trimetil sulfoniu; *h* — clorură de tionil; *i* — clorură de sulfuril.
2 — Hibridizarea sp^2: *a* — ionul tiocarbonat; *b* — ionul tiosulfat; *c* — dioxidul de sulf; *d* — sulfamil imida; *e* — sulfdiimidă; *f* — disulfmonoxidul; *g* — trioxidul de sulf.

de tipul S_2X_2 (F, Cl, Br), SX_2 (F, Cl), SX_4 (F, Cl) și SF_6. Aprins arde în oxigen cu o flacără albastră oxidîndu-se la SO_2; cu fosforul formează la încălzire P_4S_3, P_4S_5, P_4S_7 și P_4S_{10}, cu arsenul As_4S_4, As_4S_6 și As_2S_5, iar cu stibiu, Sb_2S_3 și Sb_2S_5. La temperaturi ridicate reacționează cu carbonul și cu borul și formează CS_2, respectiv B_2S_3.

Cu hidrogenul la încălzire la 300°C formează H_2S, compus slab exoterm.

b) Cu metalele, exceptînd Au, Pt, Ir, sulful formează, la temperatura ordinară (metale alcaline, Cu, Ag, Hg) sau la încălzire, sulfuri.

c) Cu substanțele compuse reacționează după cum urmează:

— Oxoacizii cu caracter oxidant (HNO_3, HXO_n, H_2SO_4 conc., H_2CrO_4 etc.) și sărurile respective sînt reduse la compuși cu *NO* inferioare.

$$S + 6HNO_3 \rightarrow H_2SO_4 + 6NO_2 + 2H_2O$$

$$K_2Cr_2O_7 + S \rightarrow Cr_2O_3 + K_2SO_4$$

Un amestec de KNO_3, sulf și cărbune este utilizat în pirotehnie (pulbere neagră), iar un amestec de $KClO_3$ și sulf în industria chibriturilor.

Cu hidroxizii alcalini sau alcalino-pămîntoși formează, printr-o reacție de dismutație, sulfuri și sulfiți, care cu un exces de sulf pot trece în polisulfuri și tiosulfați:

$$3S + 6NaOH \rightarrow 2Na_2S + Na_2SO_3 + 3H_2O;$$

$$4S + 6NaOH \rightarrow Na_2SSO_3 + 2Na_2S + 3H_2O$$

— Cu oxidul și dioxidul de carbon la temperaturi ridicate formează:

$$2CO + 2S \rightarrow 2COS; \quad 4CO_2 + 3S_2 \rightarrow 4COS + 2SO_2$$

— Cu iodoformul formează în mediu de trietilenamină un compus cu transfer de sarcină $CHI_3 \cdot 3S_8$, cu legături I — S; în mod analog se comportă față de PI_3, AsI_3 și SbI_3.

— Se dizolvă în oleum formînd soluții colorate în albastru, verde sau roșu, nestabile, paramagnetice, care la încălzire își schimbă culoarea ușor; ele conțin specii S_4^{2+} diamagnetice, cu structură pătratică (fig. 15.10), întîlnite și la Se_4^{2+} și Te_4^{2+}.

— Reacționează cu AsF_5 și SbF_5 în HF lichid și formează, în funcție de raportul reactanților, compușii solizi $S_8(AsF_6)_2$, colorat în albastru și S_8AsF_6, colorat în roșu. Ionii S_8^{2+} și S_{16}^{2+} roșu, sînt slab paramagnetici datorită, probabil, disocierii lor reversibile:

$$S_{16}^{2+} \rightleftarrows 2S_8^+$$

— Se dizolvă în soluții de sulfuri, sulfiți sau cianuri și formează polisulfuri, respectiv tiosulfați și tiocianați:

$$S^{2-} + S_8 \rightarrow S_{8+1}^{2-}; \quad S_8 + 8SO_3^{2-} \rightarrow 8S_2O_3^{2-}; \quad S_8 + 8CN^- \rightarrow 8SCN^-$$

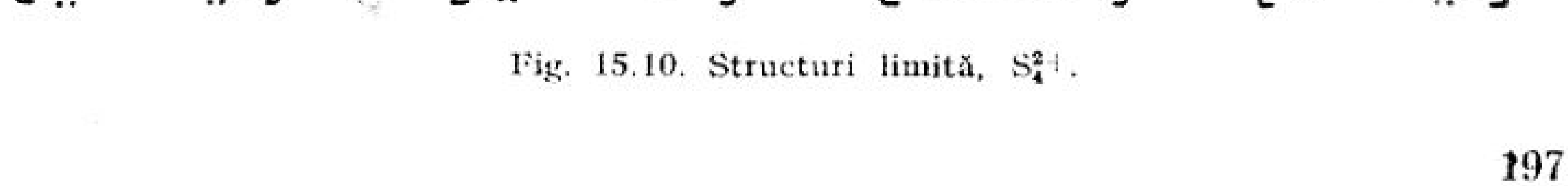


Fig. 15.10. Structuri limită, S_4^{2+}.

În formarea tiocianaților inițial are loc, sub influența ionului CN^-, desfacerea (ruperea) ciclului S_8, cu formarea $S_6-S-SCN^-$, care cu ionul CN^- trece în S_6SCN^- și SCN^- etc.

$$S_8 + CN^- \rightarrow S-S-S-S-S-S-S-SCN^- \rightarrow S_6-S-SCN^- \xrightarrow{+CN^-} S_6SCN^- + SCN^-$$

$$S_6SCN^- \xrightarrow{+CN^-} S_5SCN^- + SCN^- \text{ etc.}$$

— Cu unele proteine sau enzime formează legături S—S, cu important rol biologic.

15.6. SELENIUL (Se) ȘI TELURUL (Te)

15.6.1. CARACTERIZARE GENERALĂ

Seleniul și telurul formează, ca și sulful, forme alotropice: *seleniul cenușiu sau metalic, seleniul monoclinic sau roșu și seleniul sticlos și amorf*, iar *telurul* sub formă de *telur cristalizat și amorf*.

Seleniul cenușiu (metalic) cristalizează în sistemul hexagonal, cu rețea în formă de lanțuri paralele lungi și constituie forma cea mai stabilă. Seleniul roșu este nestabil și trece în cel cenușiu.

Telurul cristalizat în sistemul hexagonal, este alb ca argintul și izomorf cu seleniul cenușiu.

Din punct de vedere chimic au o reactivitate inferioară sulfului și formează compuși cu aceleași *NO*.

15.7. HIDRURILE CALCOGENILOR (HIDRACIZII)

Calcogenii formează cu hidrogenul, prin sinteză directă din elemente sau din sulfuri, *seleniuri sau telururi*, la tratare cu acizi mai tari, hidracizii de tipul H_2E, substanțe gazoase, covalente polare, exceptînd apa, lichidă. În tabelul 15.5 sînt indicate unele proprietăți ale acestora. Se cunosc și compuși de tipul H_2S_n unde $n = 2-6$.

Tabelul 15.5

Hidracizii calcogenilor

Proprietăți	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
pt, în °C	0	−85,6	−60,4	−51
pf, în °C	100	−60,8	−41,5	−1,8
pk_{a_1}	15,74	6,88	3,89	2,64
pk_{a_2}	36	14,15	15,0	11,0
Raza ionului E^{2-}, Å	1,32	1,74	—	2,11
Energia legăturii E—H, kcal/mol	110,2	82,6	73,0	57,5
Caracterul ionic al legăturii E—X, la %	33	4	2,5	0
ΔH, kcal/mol	−68,3	− 4,8	18,5	+36,9
Stabilitatea termică	Scade →			
Caracter reducător	Crește →			

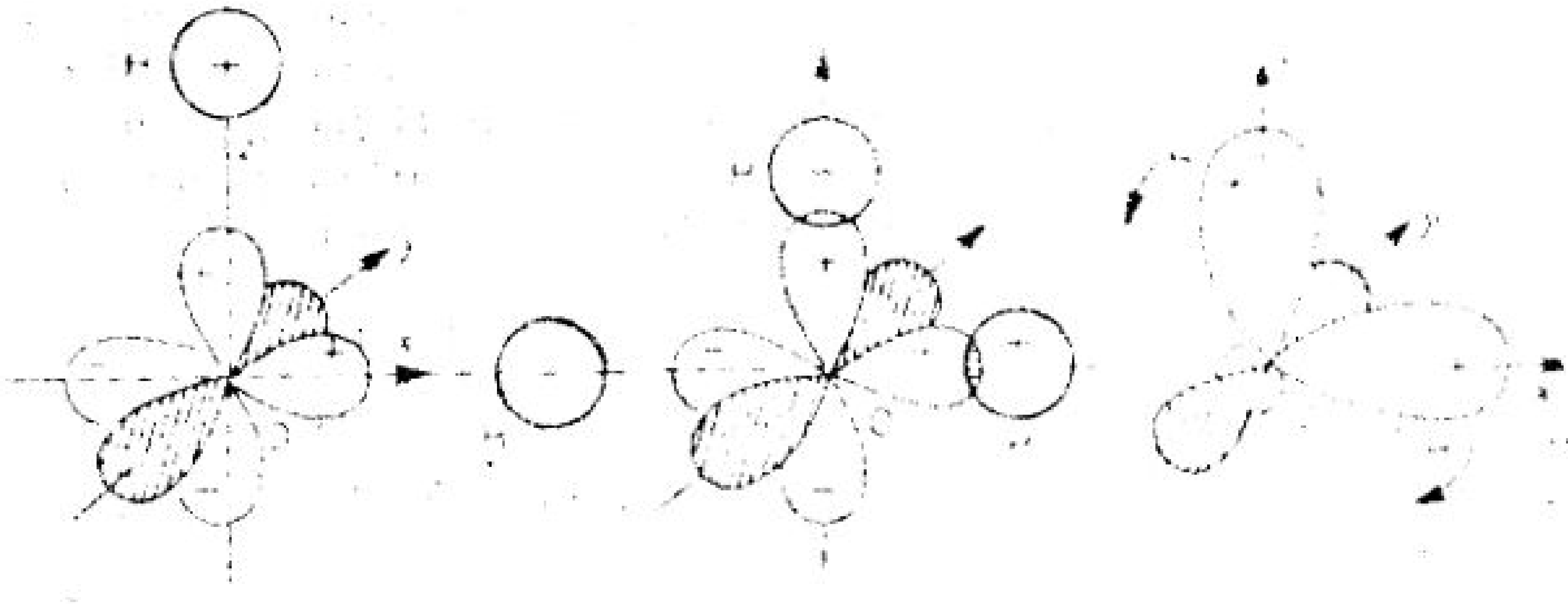
15.7.1. APA (OXIDUL DE HIDROGEN), H_2O

15.7.1.1. STRUCTURĂ

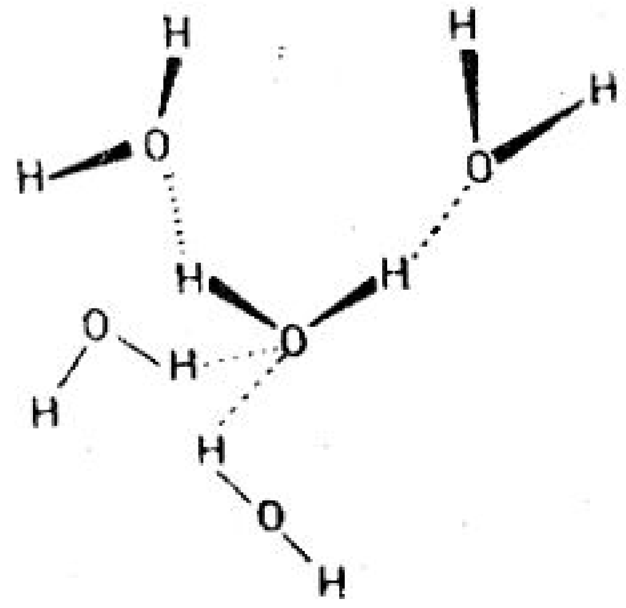
1. *În stare de vapori,* apa este compusă din molecule H_2O, neasociate, cu masă moleculară egală cu 18. În molecula apei cei doi OA $2p$ ai oxigenului, ocupați cu cîte un electron formează cu cîte un OA $1s$ a fiecărui atom de hidrogen cîte o legătură σ O—H, în care $d_{(O-H)} = 0{,}96Å$, $d_{(H-H)} = 1{,}77Å$ și $\widehat{HOH} = 104°30$ (fig. 15.11*a*).

2. *În stare solidă (gheața).* În rețeaua cristalină a gheții, determinată prin difracția razelor *X*, fiecare moleculă de apă este înconjurată de alte patru molecule, astfel încît cei patru atomi de oxigen ai acestora formează un tetraedru (fig. 15. 11, *b*). Fiecare atom de hidrogen al moleculei centrale formează o legătură de hidrogen cu cîte o pereche de electroni neparticipanți a altor două molecule de apă și fiecare pereche de electroni neparticipanți ai moleculei centrale formează o legătură de hidrogen cu un atom de hidrogen a unei alte molecule de apă.

În ghiață atomii de oxigen au $NC = 4$, iar cei de hidrogen cu $NC = 2$. Continuată la infinit, structura gheței duce la o rețea hexagonală, asemănătoare β-tridimitei, în care atomii de Si sînt înlocuiți cu cei de oxigen, iar cei de oxigen cu atomii de hidrogen, cu unghiurile de valență 109,5°, $d_{(H-O)} = 0{,}99Å$ și $d_{(O-O)} = 2{,}76Å$. Structura gheței explică și dipolmomentul ei superior 2,5 D, comparativ cu cel al apei în stare de vapori, 1,84 D.



a



b

Fig. 15.11. Formarea moleculei de apă:
a — în stare de vapori; *b* — în stare solidă.

3. *Apa în stare lichidă*, formată din molecule asociate prin legături de hidrogen, este compusă din fragmente cu structură tetraedrică (v. fig. 15. 11, *b*) asociate cu molecule cu structuri mai compacte, similare cu cea a cuarţului sau cu structuri în formă de colivie, întîlnite la hidraţii gazelor (clatraţi), care se desfac şi se refac în mod continuu.

Gradul *n* de asociere al moleculelor apei în stare lichidă $(H_2O)_n$, variază între 2—6, existenţa lor individuală fiind extrem de scurtă; moleculele asociate se desfac şi se refac necontenit, statistic, numărul de molecule asociate, într-o cantitate dată de apă, rămîne constant la o temperatură dată.

La încălzire la 40°C aproximativ 50% din legături sînt desfăcute, iar în stare de vapori, moleculele de apă sînt neasociate şi corespund $H_2O = 18$.

15.7.1.2. PROPRIETĂŢI CHIMICE

1. *Caracter acido-bazic.* Apa conţine cele două funcţii esenţiale ale chimiei şi poate funcţiona ca acid, cedează protoni, faţă de baze tari şi ca bază, acceptă protoni, faţă de acizi tari.

2. *Caracter oxido-reducător.* Poate reacţiona conform schemelor:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2HO^-; \quad E_0 = -0{,}83\ \text{V}\ \textit{(caracter oxidant)}$$

$$2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+; \quad E_0 = -1{,}23\ \text{V}\ \textit{(caracter reducător)}$$

Reducători mai puternici decît hidrogenul (metalele alcaline la rece, cele alcalino-pămîntoase la uşoară încălzire, Al amalgamat, Fe înroşit la roşu) cu potenţiale normale inferioare cuplului H_2/H^+, reduc apa, cu degajare de hidrogen. În mod analog se comportă cărbunele înroşit şi metanul cînd se obţine gazul de apă, respectiv gazul de sinteză:

$$C + H_2O \rightleftarrows CO + H_2; \quad CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2$$

Oxidanţi energici, cu potenţiale normale superioare la 0,83 V, ca fluorul, la temperatura ordinară, clorul şi Ag^+ la lumină, oxidează apa, cu eliberare de oxigen:

$$2F_2 + 2H_2O \rightarrow O_2 + 4HF; \quad 4Ag^+ + 2H_2O \rightarrow O_2 + 4Ag + 4H^+$$

3. *Reacţii de hidroliză.* Ionii apei pot reacţiona cu ionii unor săruri în reacţiile de hidroliză (9.3.1).

4. *Reacţia apei cu oxizii acizi şi bazici* cu formarea oxoacizilor respectiv a hidroxizilor corespunzători:

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2; \quad SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3$$

5. *Apa ca ligand.* Datorită polarităţii şi existenţei a două perechi de electroni neparticipanţi la atomul de oxigen din molecula apei, ea poate funcţiona ca *ligand în acvo-complecşi*; (legăturile ionului generator de complex cu moleculele de apă pot fi *legături ion-dipol sau legături donor-acceptor*).

15.7.2. APA OXIGENATĂ (PEROXIDUL DE HIDROGEN), H_2O_2

15.7.2.1. PREPARARE

1. *Acțiunea acizilor asupra peroxizilor:*

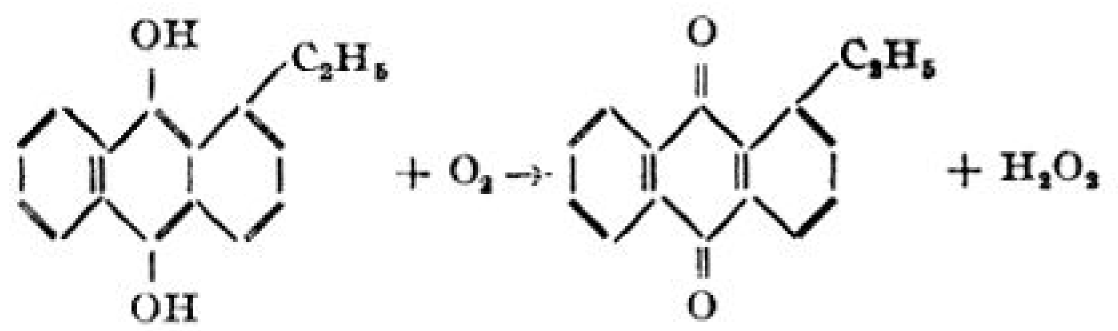
$$BaO_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + H_2O_2$$

2. *Hidroliza acidului peroxodisulfuric sau a peroxidisulfaților:*

$$(NH_4)_2S_2O_8 + 2H_2O \rightarrow 2NH_4HSO_4 + H_2O_2;$$

$$H_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + H_2SO_5 \xrightarrow{-H_2O} 2H_2SO_4 + H_2O_2.$$

3. *Oxidarea 2-etil hidroantrachinonei:*



2 – Etil-hidroantrachinonă   2 – Etil-antrachinonă

15.7.2.2. STRUCTURĂ. PROPRIETĂȚI FIZICE

Apa oxigenată este un *lichid siropos, incolor,* $d = 1{,}465$, *pf* 150,2 °C, $\Sigma = 93{,}7$, care manifestă față de electroliți o acțiune de dizolvare și ionizare, analoagă apei. Molecula conține două grupări OH legate între ele prin atomi de oxigen (fig. 15.12), este o *moleculă polară, diamagnetică;* în stare solidă și lichidă este *asociată prin legături de hidrogen* în același mod ca moleculele de apă.

15.7.2.3. PROPRIETĂȚI CHIMICE

1. *Stabilitate* ***termică.*** Apa oxigenată are o mare *tendință de a se descompune,* cu degajare de căldură, în apă și oxigen. Descompunerea crește cu temperatura, concentrația, fiind accelerată de lumină, platină, dioxid de mangan, săruri alcaline, de fier, de cupru, enzime (catalaze) sau chiar de pereții zgrunțuroși ai sticlei. În mediu acid, descompunerea apei oxigenate se face mai încet decît în mediu alcalin. Unele substanțe, ca difosfatul de sodiu, acidul fosforic, acidul barbituric etc., în cantități foarte mici, stabilizează soluțiile de apă oxigenată.

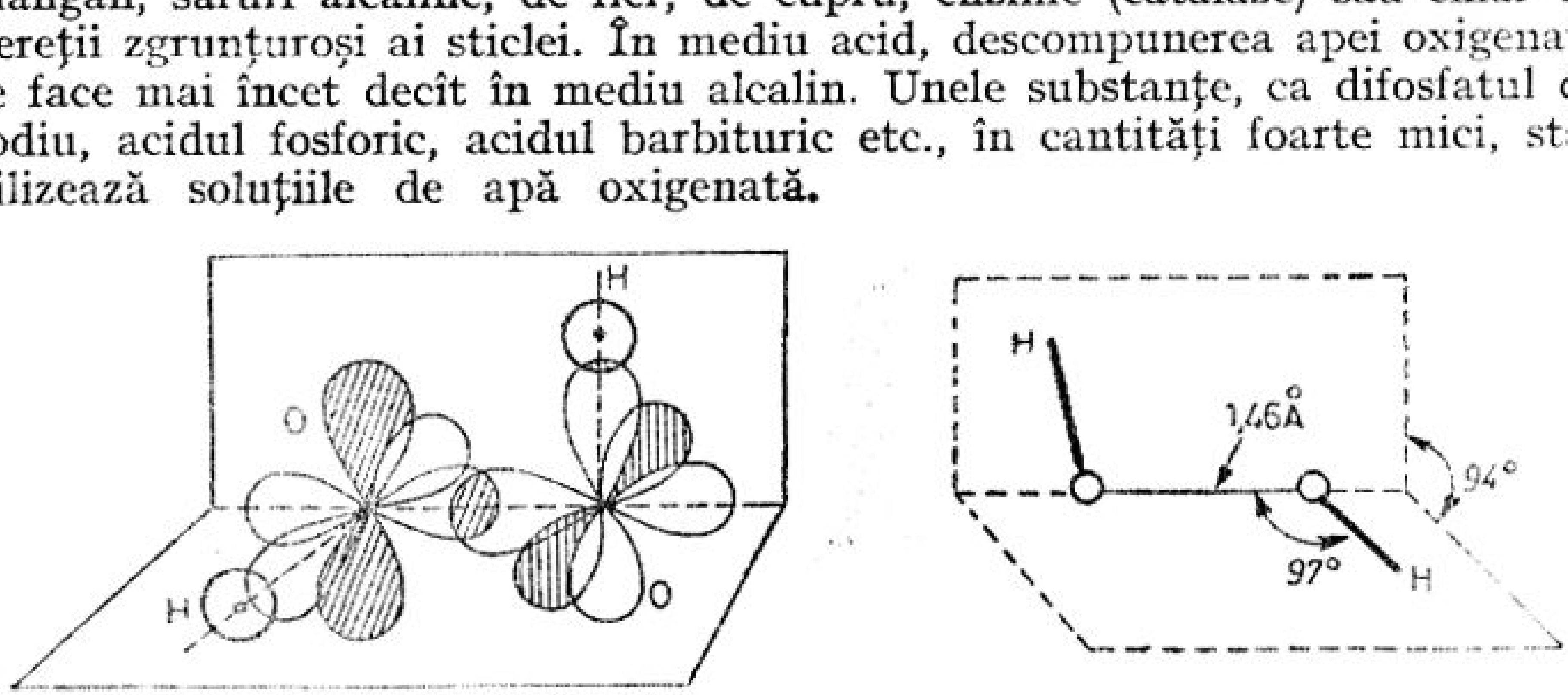


Fig. 15.12. Formarea moleculei de apă oxigenată.

2. *Caracter oxido-reducător.* Apa oxigenată manifestă, ***în mediu acid, bazic sau neutru, caracter oxido-reducător***, deoarece conține ionul O_2^{2-} și poate reacționa după schemele:

$$O_2^{2-} + 2e^- \rightarrow 2O^{2-};\quad E_0 = 1{,}77\ V\ (pH\ 7\ \text{și}\ 0{,}87\ V,\ pH\ 7)\ \textit{(caracter oxidant)} \quad (15.1)$$

$$O_2^{2-} - 2e^- \rightarrow O_2;\quad E_0 = -0{,}7\ V\ (pH = 0)\ \textit{(caracter reducător)} \quad (15.2)$$

Predomină caracterul oxidant, de exemplu:

$$PbS + 4H_2O_2 \rightarrow PbSO_4 + 4H_2O;\quad 2I^- + 2H^+ + H_2O_2 \rightarrow I_2 + 2H_2O$$

$$Ag_2O + H_2O_2 \rightarrow 2Ag + H_2O + O_2;\quad NaClO + H_2O_2 \rightarrow O_2 + H_2O + NaCl$$

În soluții acidulate (H_2SO_4) formează cu cromații și bicromații *peroxidul de crom*, CrO_5, colorat în albastru intens, solubil în eter, reacție utilizată în scop analitic (27.2.6)

$$CrO_4^{2-} + H_2O_2 \rightarrow CrO_5 + H_2O;\quad Cr_2O_7^{2-} + 2H^+ + 4H_2O \rightarrow 2CrO_5 + 5H_2O$$

3. *Acid diprotic slab.* Se datorește disocierii electrolitice a apei oxigenate în două trepte cu $pK_1 = 11{,}2$ și $pK_2 = 25$.

Formează săruri de tipul M^IHO_2, *hidroperoxizi* și $M_2^IO_2$ *peroxizi* (15.3.3).

Cu unele anhidride ca SO_3, N_2O_5, P_4O_{10}, B_2O_3 ca și cu oxoacizii metalelor din subgrupele IV, V și VI formează peroxoacizii corespunzători, de obicei colorați. Peroxoacizii și peroxosărurile oxidează iodul din ioduri, chiar în mediu neutru, spre deosebire de apa oxigenată care-l oxidează numai în mediu acid. În schimb, peroxoacizii nu reduc permanganatul de potasiu.

15.7.3. HIDROGENUL SULFURAT, H_2S

15.7.3.1. STRUCTURA. PROPRIETĂȚI FIZICE

Molecula H_2S este *polară*, $\mu = 1{,}10$ D, analoagă apei cu atomul de sulf hibridizat sp^3 cu două perechi de electroni neparticipanți. Legăturile S—H sînt formate prin participarea *OA* și $3p_x$ și $3p_z$, aproape puri ai sulfului, ocupați cu cîte un electron cu 2 *OA* 1s ale H. Stabilitatea termică

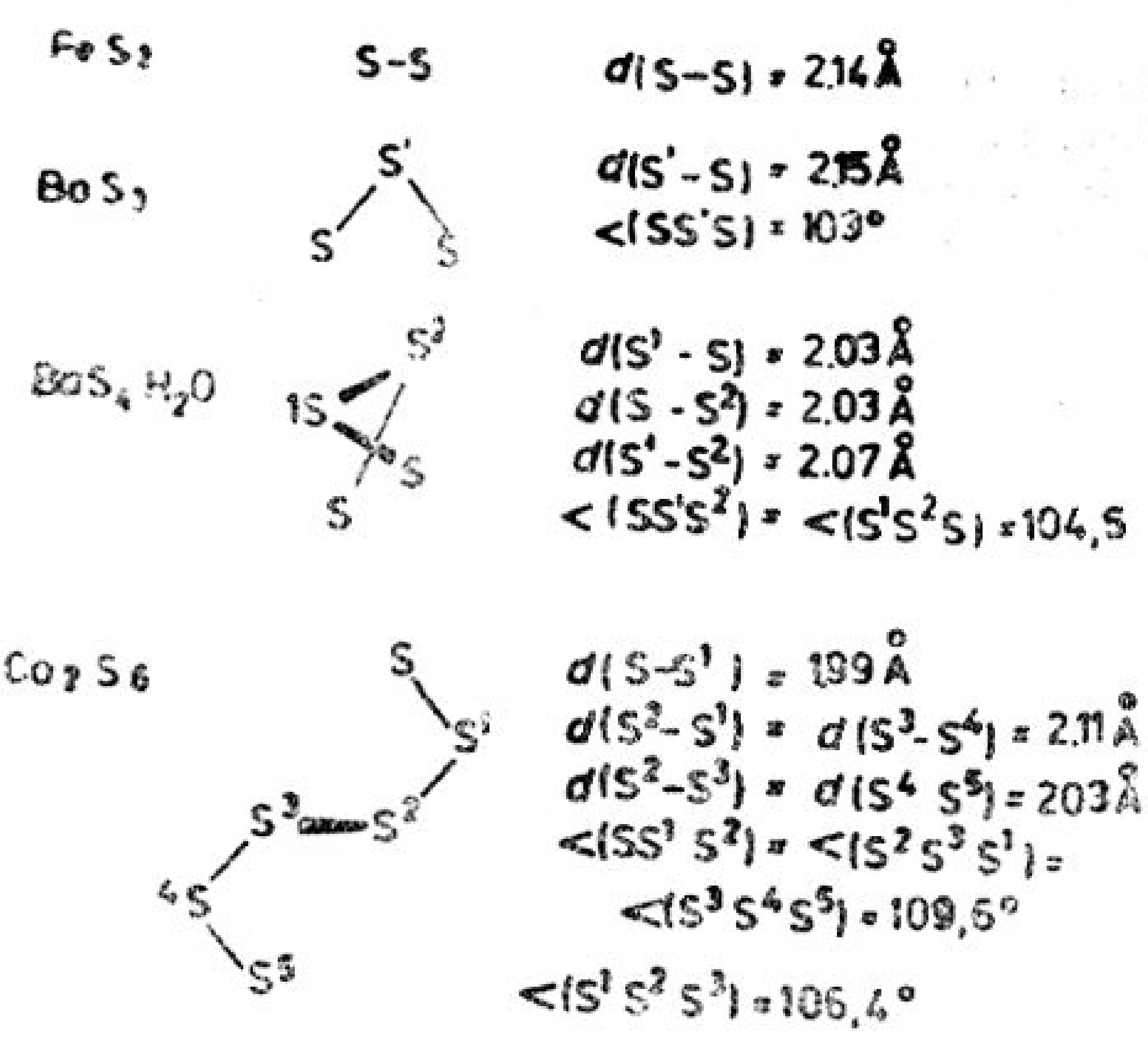


Fig. 15.13. Parametrii structurali ai unor ioni de polisulfuri (sulfani).

a moleculei este destul de redusă, la 400 °C începe disocierea ei termică, care este totală la 1700 °C.

Unele constante fizice ale H_2S sînt indicate în tabelul 15.5, iar structura sulfanilor (hidrogeni polisulfurați) în figura 15.13.

15.7.3.2. PROPRIETĂȚI CHIMICE

1. *Acid diprotic slab.* În *stare gazoasă este puțin reactiv*, iar în *soluție apoasă* este *puțin disociat*, cu $K_{a_1} = 1 \cdot 10^{-7}$ și $K_{a_2} = 10^{-14}$; dă toate *reacțiile generale ale acizilor*, adică reacționează cu *metale, oxizi metalici, baze și săruri*.

2. *Caracter reducător puternic* deoarece poate pierde 2—8 electroni trecînd la *NO* : 0, +2, +4 sau +6. Oxidanții slabi ca : I_2, SO_2, Fe^{3+}, NO_2^-, oxigenul în cantități insuficiente, oxidează H_2S la sulf, iar oxidanții puternici (Cl_2, XO_n^-, H_2O_2, HNO_3, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, O_2 în exces, la $SO_2(H_2SO_3)$ sau la $SO_3(H_2SO_4)$.

$$H_2S + I_2 \rightarrow S + 2HI$$

$$6MnO_4^- + 5H_2S + 18H^+ \rightarrow 5SO_2 + 6Mn^{2+} + 14H_2O$$

Oxidîndu-se ușor soluțiile apoase de H_2S se conservă greu, ele tulburîndu-se în timp din cauza depunerii sulfului. Din această cauză eficacitatea apelor sulfuroase este maximă numai la locul lor de colectare.

15.7.4. HIDROGENUL SELENIAT, H_2Se ȘI HIDROGENUL TELURAT, H_2Te

Hidrogenul seleniat și telurat au o comportare analoagă cu H_2S, cu următoarele mențiuni : *caracterul acid și reducător este superior* H_2S, iar *stabilitatea termică inferioară* (v. tab. 15.5).

15.8. SULFURI

Sărurile H_2S se numesc *sulfuri* și sînt de tipul MeHS și Me_2^IS ; în natură formează frecvent minereuri, folosite la prelucrarea metalului și al sulfului (v. tab. 11.1). Sărurile H_2S_n se numesc p o l i s u l f u r i.

15.8.1. PREPARARE

Sulfurile se pot obține pe cale uscată sau umedă.

1. *Pe cale uscată* se obțin prin :

— *sinteză directă din elemente* la temperatură ordinară (grupele I, II principale, Ag, Hg) sau la încălzire ;

— *acțiunea H_2S asupra metalelor sau oxizilor metalici* la temperaturi variabile ;

— *reducerea sulfaților* la 1100—1400 °C cu cărbune sau metan :

$$CaSO_4 + 2C \rightarrow CaS + 2CO_2; \quad BaSO_4 + CH_4 \rightarrow BaS + CO_2 + 2H_2O$$

2. *Pe cale umedă*, sulfurile se obţin prin acţiunea H_2S asupra hidroxizilor metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase sau de amoniu, a H_2S sau a sulfurilor solubile asupra sărurilor solubile ale metalelor tranziţionale, a Pb^{2+}, Sn^{2+}, Bi^{3+}.

Sulfura de aluminiu şi crom(III) se obţin numai pe cale uscată, din cauza hidrolizei lor totale în soluţie apoasă.

Pe comportarea diferită a cationilor faţă de H_2S sau sulfuri solubile, în funcţie de mediu, se bazează separarea acestora în chimia analitică.

15.8.2. PROPRIETĂŢI

Deoarece *electronegativitatea sulfului* (2,5) este *inferioară oxigenului* (3,5), iar deformabilitatea ionului $S^{2-} > O^{2-}$, *legătura* M–S are un *caracter ionic mai slab decît* M–O, iar *sulfurile sînt mai puţin solubile, mai colorate, mai puţin stabile, mai volatile* şi *mai fuzibile decît oxizii corespunzători*.

Caracterul ionic al sulfurilor scade de la cele cu configuraţie de octet la cele cu configuraţie de 18 electroni sau incompletă; sulfurile ionice formează cu pentacianonitrozoferatul(II)de sodiu, $Na_2[Fe(CN)_5NO]$, o coloraţie purpurie, caracteristică (deosebire de H_2S). Cu cît legătura M–S are un caracter mai covalent, cu atît suma razelor componentelor tinde către suma razelor atomice.

Sulfurile alcaline şi alcalino-pămîntoase şi de amoniu sînt *incolore, solubile şi uşor hidrolizabile*, soluţia avînd o reacţie alcalină, *restul sulfurilor fiind colorate şi greu sau insolubile*, ceea ce explică existenţa lor în natură ca minereuri.

Sulfurile metalelor tranziţionale au de obicei *luciu metalic*, *opacitate şi conductibilitate electrică şi structuri*, în unele cazuri, *nestoechiometrice, analoage aliajelor*.

Prin oxidare (prăjire) sulfurile se comportă diferit în funcţie de natura metalului şi de temperatură. Astfel *sulfurile metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase*, ai căror sulfaţi sînt stabili la temperaturi ridicate, *prin prăjire trec în sulfaţi* corespunzători. La fel se comportă şi sulfurile de: zinc, fier, plumb, cupru, dacă se lucrează la temperaturi suficient de scăzute. Sulfurile ai căror sulfaţi au o stabilitate termică mai mică, *cazul majorităţii sulfurilor metalelor grele, prin prăjire trec în oxizii metalelor respective şi dioxid de sulf. Sulfurile metalelor seminobile şi nobile* ai căror oxizi sînt nestabili, *trec prin prăjire în metalul respectiv şi dioxid de sulf.*

$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2; \quad HgS + O_2 \rightarrow Hg + SO_2$$

Sulfurile de arsen, stibiu şi staniu se dizolvă în hidroxizi alcalini şi polisulfură de amoniu, conform reacţiilor:

$$As_2S_3 + 6HO^- \rightarrow AsS_3^{3-} + AsO_3^{3-} + 3H_2O; \quad As_2S_3 + 3S^{2-} + 2S \rightarrow 2AsS_4^{3-};$$

$$As_2S_5 + 6OH^- \rightarrow AsS_4^{3-} + AsO_3S^{3-} + 3H_2O; \quad As_2S_5 + 3S^{2-} \rightarrow 2AsS_4^{3-}$$

$$4Sb_2S_5 + 18HO^- \rightarrow 5SbS_4^{3-} + 3[Sb(OH)_6]^-$$

Acizii tari deplasează H_2S *din sulfuri;* sulfurile de arsen, stibiu, bismut, staniu, plumb, mercur, cupru şi cadmiu sînt insolubile în HCl diluat. *Acidul azotic dizolvă toate sulfurile* exceptînd HgS.

Hidrogenul şi unele metale la încălzire deplasează alte metale din sulfuri, conform reacţiilor:

$$MS + H_2 \xrightarrow{1000°C} M + H_2S; \quad MS + M' \rightarrow SM' + M$$

15.8.3. STRUCTURA CRISTALINĂ

Structura cristalină a sulfurilor este indicată în tabelul 15.6; la formule asemănătoare clorurilor, structura lor cristalină este analoagă clorurilor, datorită electronegativității apropiate a sulfului (2,5) și clorului (3,0).

Tabelul 15.6

Structura cristalină a sulfurilor

Sulfuri	*Tip de structură*	*NC* (E : O)	*Exemple*
E_2S	Antifluorită	4 : 8	$Li_2(Na, K, Rb)_2S$
ES	NaCl NiAs ZnS(würtzită) CuO (cuprit)	6 : 6 6 : 6 4 : 4 4 : 4 4 : 4	Mg(Ca, Sr, Ba, Mn, Pb, Eu)S, PuS Ti(V, Nb, Fe, Co, Ni)S Be(Zn, Cd, Hg)S Zn(Cd, Mn)S PtS
E_2S_3 ES_2	α-Al_2O_3(corindon) FeS_2(pirită) FeS_2(marcazit)	6 : 4 6 : 6 6 : 6	Al_2S_3 $Fe(Co, Ni, Mn, Os)S_2$ FeS_2
ES_2	*Structuri stratificate* CdI_2 $CdCl_2$ MoS_2	 6 : 3 6 : 3 6 : 3	 $Ti(Zr, Sn, Pt, Ta)S_2$ $Nb(Ta)S_2$ $Mo(W)S_2$
E_2S_3	*Structuri în lanț* Sb_2O_3 (antimonit)		Sb_2S_3, Bi_2S_3
ES_2	$BeCl_2$		SiS_2

Sulfurile pot forma structuri tridimensionale cu un aranjament compact al atomilor de sulf, *structuri stratificate* și *structuri în lanțuri*. În structurile tridimensionale pentru raportul razelor $0,414 \leqslant R_{M^{2+}}/R_{S^{2-}} \leqslant 0,732$, ionii metalici ocupă golurile octaedrice, iar pentru raportul razelor $R_{M^{2+}}/R_{S^{2-}} \leqslant 0,414$, ocupă golurile tetraedrice.

15.9. OXIZII CALCOGENILOR

15.9.1. CARACTERIZARE GENERALĂ

În combinațiile cu oxigenul, nemetalele din grupa a VI-a funcționează cu *NO* variabile de la +2 la +6 și formează *oxizi* sau *peroxizi*, de tipul EO_n, în care $n = 1, 2, 3, 4$ și *oxizi* și *peroxizi*, de tipul E_2O_{2n+1}, în care $n = 1$ și 3. Astfel, pentru sulf se cunoaște S_2O, SO_2, SO_3, SO_4, S_2O_3 și S_2O_7, pentru seleniu și telur SeO_2, TeO_2, TeO_3 (tab. 15.7).

Oxizii S, Se, Te și Po

S_2O, SO *					
	d(g)	2,93 g/l			
SO_2	*d*(l)	1,46 g/cm³(−8°)	SeO_2	TeO_2	PoO_2
	pt	−75,5°C			
	pf	−10°C	Sublimează 315°C	*pt* 733°	$PoO(OH)_2$
SO_3	*pt*	16,8°C			
	pf	44,8°C	SeO_3	TeO_3	
			pt 120°C	400°C (descompune)	

* Nestabili

Afinitatea față de oxigen ca și stabilitatea compușilor formați crește de la sulf la telur.

Oxizii de tipul EO_2, sînt anhidride ale acizilor de tipul H_2EO_3.

Căldura de formare a oxizilor de tipul EO_2 ca și stabilitatea lor cresc cu Z, de la 70,9 kcal/mol la SO_2, la 77,6 kcal/mol la TeO_2. Au *caracter oxidant și reducător*, deoarece în acești oxizi E are un *NO* intermediar, +4 și poate trece prin pierdere sau cîștigare de electroni la compuși cu *NO* superioare +6 *(caracter reducător)* sau inferioare +2, sau −2 *(caracter oxidant)*.

La dioxidul de seleniu și de telur predomină caracterul oxidant, ei reducîndu-se ușor la seleniu și telur, iar la dioxidul de sulf caracterul reducător:

$$SeO_2 + 2SO_2 \rightarrow Se + 2SO_3; \quad EO_2 + 2Mg \rightarrow E + 2MgO \quad (E = S,\ Se,\ Te)$$

$$SO_2 + Cl_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HCl; \quad 5SO_2 + 2KMnO_4 + H_2O \rightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + $$

$$+ 2H_2SO_4$$

$$SO_2 + H_2S \rightarrow 3S + 2H_2O; \quad 4FeCl_2 + SO_2 + 4HCl \rightarrow 4FeCl_3 + H_2O + S;$$

$$Na_2SO_3 + S \rightarrow Na_2SSO_3$$

Dioxizii manifestă un *caracter de acizi și baze* Lewis, care scade simțitor de la SO_2 la SeO_2.

Astfel formează *cu unele amine complecși cristalini* 1 : 1 cu transfer de sarcină $Me_3\overset{(+)}{N} \rightarrow \overset{(-)}{SO_2}$ în care perechea de electroni ai atomului de azot este transferată în orbitalii de antilegătură liberi ai SO_2.

Față de *acizii* Lewis manifestă *caracter bazic* și *formează solvați*, de exemplu: $BF_3 \cdot SO_2$; $SeF_5 \cdot SO_2$; $2TiCl_4 \cdot SO_2$; $2SnBr_4 \cdot SO_2$ și $Al_2Cl_6 \cdot SO_2$.

Ca bază Lewis poate funcționa ca *ligand în chimia coordinativă a* Rh, Ir, Pt.

Dioxidul de sulf *lichid, moleculă polară*, cu $\mu = 1,62$ D și o *polarizabilitate ridicată*, este un *bun solvent* neapos pentru multe substanțe covalente anorganice (iod, sulf, $SnCl_4$, $TiCl_4$) sau organice (CCl_4, eteri, aldehide, hidrocarburi nesaturate) cu toate că are o constantă dielectrică mică $\varepsilon = 15,4$ și este un solvent slab pentru compușii ionici, exceptînd bromurile, iodurile și sărurile de tetralchilamoniu.

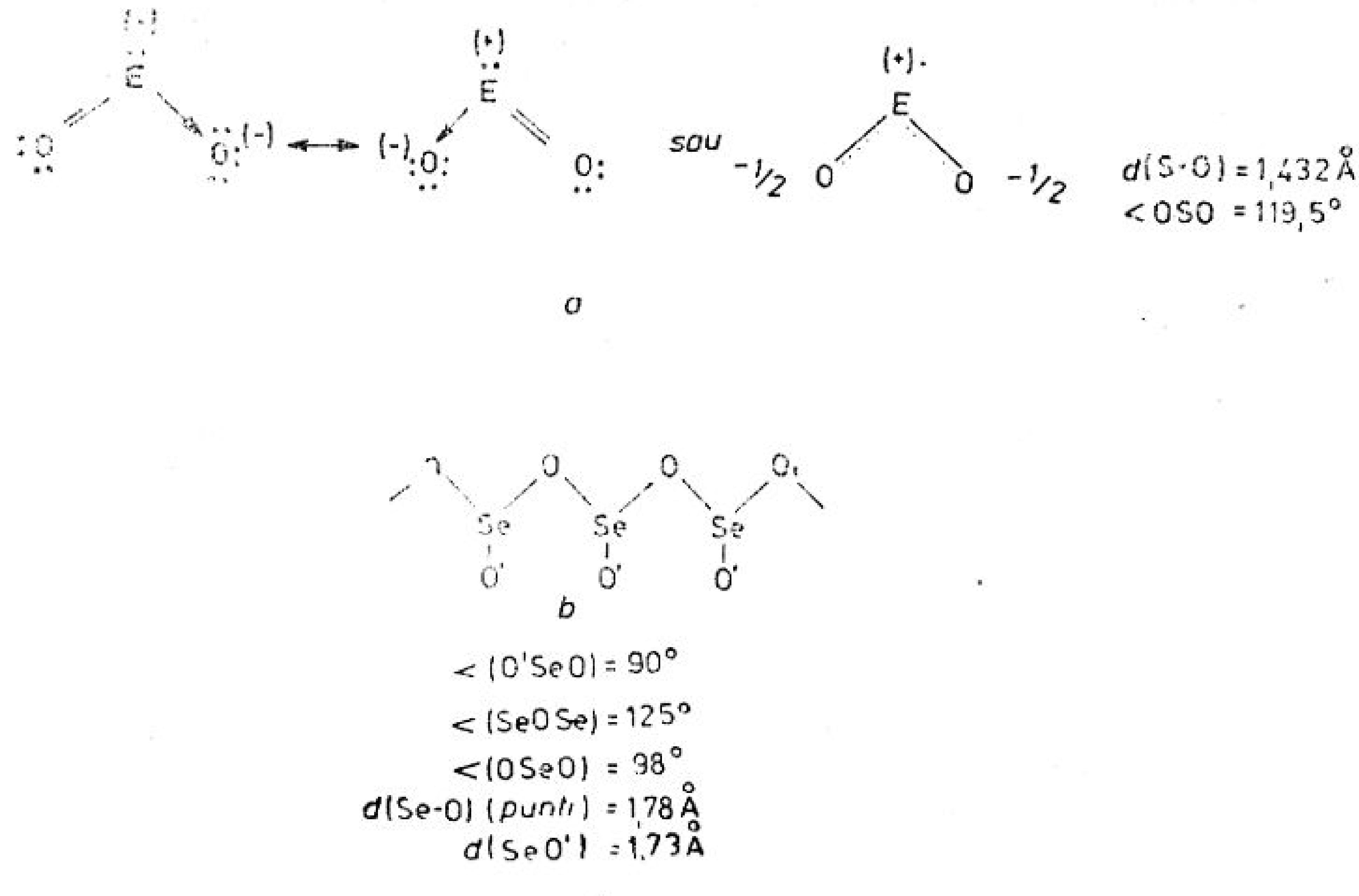


Fig. 15.14. Structura unor oxizi ai elementelor din grupă a VI-a:
a — structura oxizilor de tipul EO_2 (E = S, Se, Te); b — structura SeO_2 cristalizat.

Are o *conductibilitate electrică* ($8 \cdot 10^{-8}\Omega^{-1}\,cm^{-1}$) *analoagă apei* ($6 \cdot 10^{-8}\Omega^{-1}cm^{-1}$) datorită autoionizării:

$$2SO_2 \leftrightarrows SO^{2+} + SO_3^{2-}$$

din care cauză substanțele care măresc concentrația SO^{2+}, respectiv SO_3^{2-} sînt acizi, respectiv baze.

Structura electronică a dioxizilor cu unii parametri este reprezentată prin următoarele structuri limită (fig. **15.14**, *a*) cu *hibridizare trigonală* sp^2.

Dioxidul de seleniu cristalizat este un polimer $(SeO_2)_n$ cu catene macromoleculare infinite (fig. 15.14, *b*).

Oxizii de tipul EO_3(E = S, Se, Te) sînt substanțe solide, cristalizate, cu caracter oxidant și de anhidride ale acizilor de tipul H_2EO_4, respectiv H_6TeO_6.

TeO_3 este foarte greu solubil în apă; se reduce ușor la Te și are caracter amfoter.

15.9.2. TRIOXIDUL DE SULF

15.9.2.1. PREPARARE

Industrial *trioxidul de sulf*, SO_3, se obține prin oxidarea catalitică a dioxidului de sulf cu oxigenul din aer, conform reacției:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3 \qquad \Delta H = -23{,}2\ kcal/mol.$$

Din ecuaţia legii maselor, aplicată reacţiei de oxidare a SO_2 rezultă că raportul molar SO_3/SO_2 este proporţional cu rădăcina pătrată a presiunii parţiale a oxigenului, adică randamentul creşte dacă se măreşte concentraţia oxigenului (aerului).

$$\frac{p^2_{SO_3}}{p^2_{SO_2} \cdot p_{O_2}} = K_p, \text{ de unde: } \frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2}} = \frac{1}{K_p}\sqrt{p_{O_2}}, \tag{15.3}$$

Practic se lucrează cu un amestec de 7% SO_2, 11%O_2 şi 82%N_2, cu o conversie a SO_2 la SO_3 de 96,07%. Se lucrează în prezenţa platinei fin divizate depusă pe un suport de azbest sau masă ceramică, la 425°C, cu o transformare a SO_2 la SO_3 de 98%, sau cu V_2O_5 depus pe un suport inert, la 450°C cu un randament de 96%.

15.9.2.2. STRUCTURĂ

În stare de vapori SO_3 este *monomer cu structură plană şi simetrică* în care cele 3 legături S—O (1,43 Å) sînt dirijate după bisectoarele unui triunghi echilateral cu $\widehat{OSO} = 120°$ (hibridizare sp^2 la care atomul de sulf participă cu un *OA* 3*s* şi 2 *OA* 3*p*, iar oxigenul cu cîte un *OA* 2*p*). Structura sa electronică poate fi reprezentată prin structurile indicate în figura 15.15 în care legătura $\pi_{(d\pi\text{-}p\pi)}$ (S—O), realizată prin interpătrunderea unui *OA* $2p_z$ a oxigenului cu un orbital hibrid *pd* a sulfului, este delocalizată acoperind cele 3 legături σ.

2. *În stare solidă* SO_3 se întîlneşte în 3 *modificaţii polimorfe cristaline* α, β, γ.

Forma γ obţinută prin condensarea vaporilor la −80°C, are *pt* = 16,8°C şi aspect de gheaţă; este un trimer ciclic $(SO_3)_3$ cu structura (fig. 15.16,*d*), $\widehat{OSO} = 99°$ şi $\widehat{SOS} = 121°$, în care trei atomi de oxigen participă la formarea ciclului, alţi trei sînt legaţi de cîte un singur atom de sulf fiind orientaţi aproximativ perpendicular pe inel (în poziţii axiale), iar ceilalţi trei sînt aproximativ în planul inelului (în poziţii ecuatoriale).

Forma β are aspect fibros, asemănător azbestului, cu *pt* 32,5°C în care moleculele SO_3 sînt legate între ele prin atomi de oxigen, formînd catene infinite, răsucite sub formă de elice; fiecare atom de sulf este înconjurat de un tetraedru de atomi de oxigen (fig. 15.16, *e*)

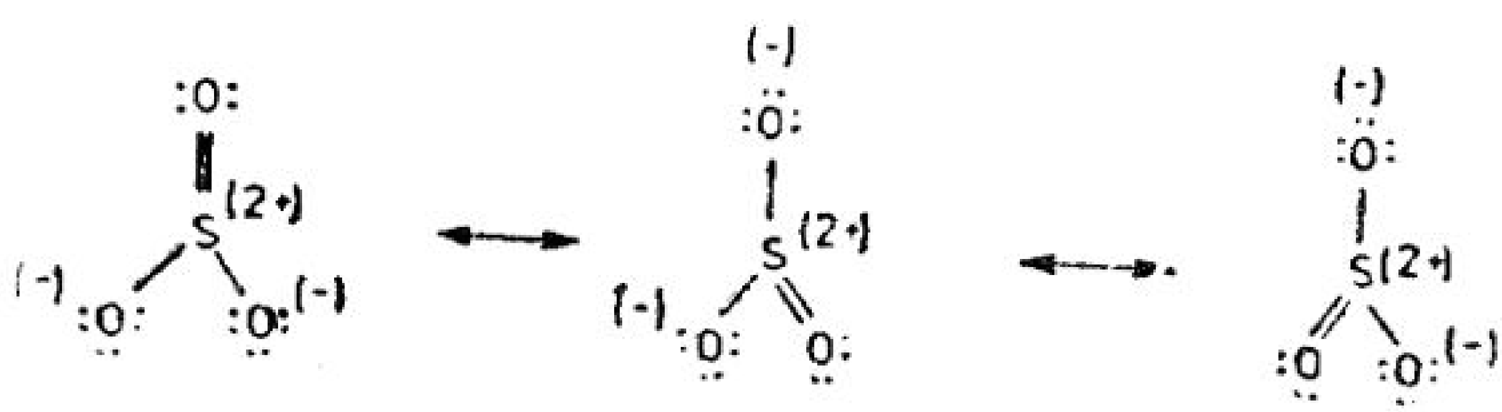


Fig. 15.15. Structura moleculei de SO_3 în stare de vapori.

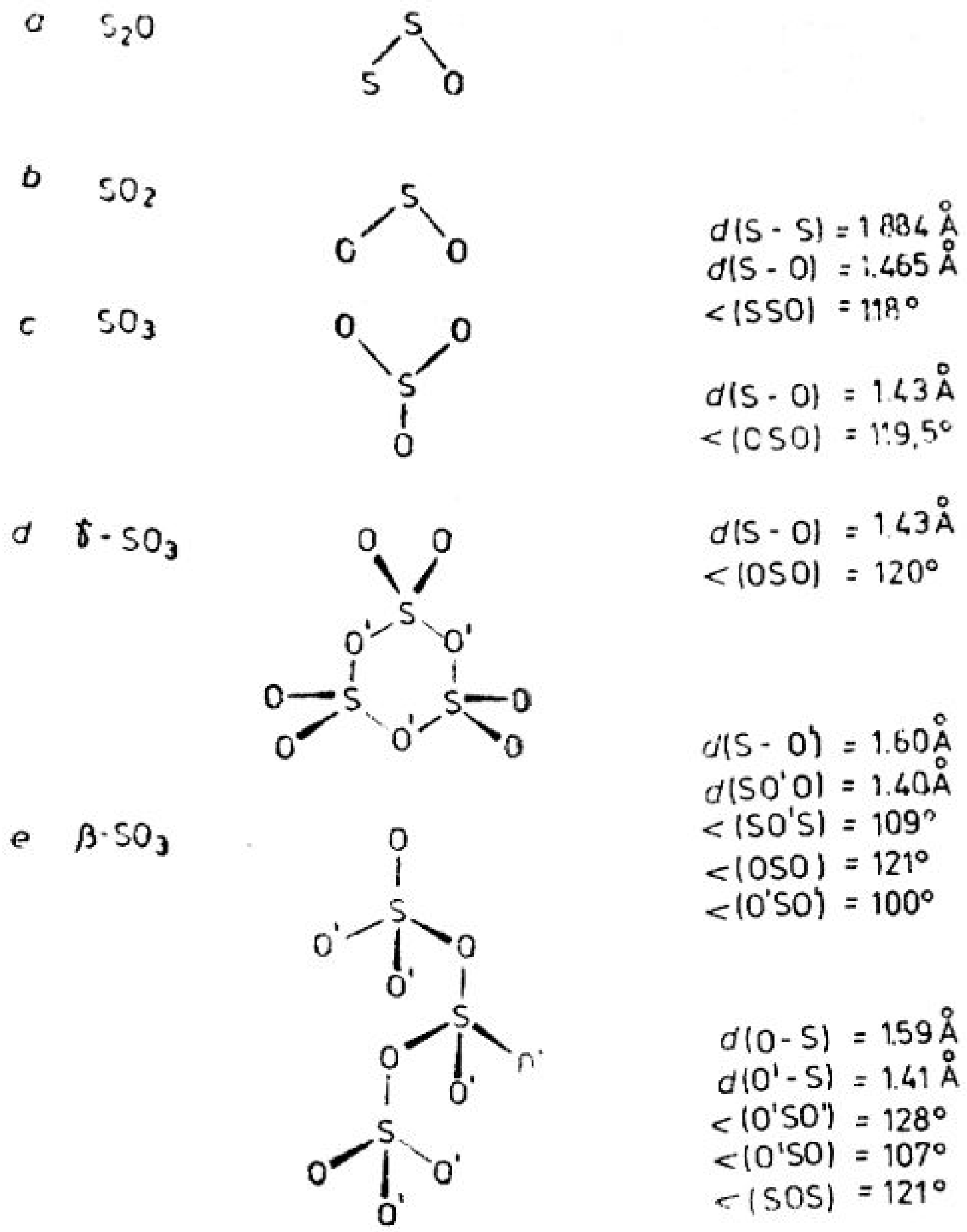


Fig. 15.16. Parametrii structurali ai oxizilor sulfului:
a — S_2O; *b* — SO_2; *c* — SO_3 în stare de vapori; *d* — γ-SO_3; *e* — β-SO_3.

Forma α este compusă tot din catene care sînt unite între ele formînd planuri.

Trioxidul de sulf comercial, amestec de monomer cu trimerul γ, este lichid, cu *pf.* 44,8°C.

15.9.2.3. PROPRIETĂŢI CHIMICE

Trioxidul de sulf, cu o stabilitate inferioară SO_2 şi o *reactivitate ridicată*, manifestă următoarele proprietăţi chimice:

1. *Caracter de anhidridă a acidului sulfuric* şi dă toate reacţiile acestora, adică reacţionează cu apa, oxizi şi hidroxizi bazici.

2. *Caracter oxidant* deoarece poate cîştiga electroni trecînd în compuşi cu *NO* inferioare; astfel fosforul, sulful, carbonul, HBr, As, bromuri, ioduri, sulfuri etc. reduc trioxidul de sulf la sulf sau SO_2.

3. *Caracter de acid* Lewis deoarece formează aducţi, puţin stabili, cu compuşi care conţin electroni neparticipanţi la atomi de oxigen (eteri), azot (piridină etc.).

4. *Formează compuși de adiție* cu HF, HCl (SO_3HF), iar cu hidrocarburile aromatice, acizi sulfonici ($C_6H_5SO_3H$).

5. *Cu acidul sulfuric concentrat*, în care este solubil, formează *oleum*, $H_2S_2O_7$.

15.10. OXOACIZII SULFULUI

15.10.1. OXOACIZII DE TIPUL H_2SO_n

Acizii oxigenați ai sulfului sînt de tipul H_2SO_n ($n = 2; 3; 4; 5$), de tipul $H_2S_2O_n$, ($n = 4; 5; 6; 7; 8$) și de tipul $H_2S_nO_6$, ($n = 2; 3; 4; 5; 6$).

În stare liberă nu s-au izolat decît: acidul sulfuric, peroxomonosulfuric, peroxodisulfuric și disulfuric; restul acizilor sînt cunoscuți numai în soluție apoasă sau sub formă de săruri sau derivați organici.

Din clasa oxoacizilor sulfului de tipul H_2SO_n fac parte acizii: *sulfoxilic*, H_2SO_2, *acidul sulfuros*, H_2SO_3, *acidul sulfuric*, H_2SO_4 și *acidul peroxomonosulfuric*, H_2SO_5.

15.10.2. ACIDUL SULFUROS, H_2SO_3

15.10.2.1. PREPARARE. PROPRIETĂȚI FIZICE

Soluțiile apoase ale dioxidului de sulf au reacție acidă și proprietățile generale ale acizilor, deoarece ele conțin o cantitate foarte mică de acid sulfuros în echilibru cu hidratul său și ionii SO_3H^-:

$$SO_2 + nH_2O \rightarrow SO_2 \cdot nH_2O \text{ (hidratul } SO_2 \sim 7H_2O\text{)}; \quad SO_2 \cdot nH_2O \rightleftarrows H_2SO_3, \; K_{a_1} <<< 1$$

$$SO_2 \cdot nH_2O \rightleftarrows HSO^-_{3(aq)} + H_3O^+ + (n-2)H_2O; \quad K_{a_1} = \frac{[HSO_3^-][H_3O]^+}{\underbrace{[SO_2] - [HSO_3^-] - [SO_3^{2-}]}_{\text{total dizolvat}}} = 1{,}3 \cdot 10^{-2}$$

La încălzirea soluțiilor, echilibrul reacțiilor este deplasat spre stînga, iar la alcalinizare spre dreapta cu formarea sulfiților respectivi.

15.10.2.2. PROPRIETĂȚI CHIMICE

1. *Caracter de acid diprotic* de *tărie mijlocie* cu $pK_{a_1} = 1{,}92$ și $pK_{a_2} = 7{,}1$, care dă toate reacțiile generale ale acestora, adică *reacționează cu metale, oxizi metalici, baze și săruri.*

2. *Caracter oxido-reducător*, deoarece sulful în H_2SO_3 are $NO = +4$ și poate pierde 2 electroni, trecînd în H_2SO_4($NO = +6$) *(caracter reducător)*, sau să cîștige electroni, trecînd în compuși cu NO inferioare *(caracter oxidant)*. Predomină caracterul reducător.

$$H_2SO_3 + H_2O - 2e^- \rightarrow SO_4^{2-} + 4H^+; \quad E_0 = 0{,}20 \text{ V } \textit{(caracter reducător)}$$

$$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow S + 3H_2O; \quad E_0 = -0{,}45 \text{ V } \textit{(caracter oxidant.)}$$

Faţă de oxidanţi puternici îşi manifestă caracterul reducător şi se oxidează la H_2SO_4 (sulfaţi), iar faţă de reducători puternici se comportă ca un oxidant şi se reduce la sulf. De exemplu:

$$K_2Cr_2O_7 + 3Na_2SO_3 + 4H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 4H_2O$$

$$H_2SO_3 + 2H_2S \rightarrow 3S + 3H_2O;\quad H_2SO_3 + 2SnCl_2 + 4HCl \rightarrow S + 2SnCl_4 + 3H_2O$$

15.10.3. SULFIŢII

Sărurile acidului sulfuros, *sulfiţii*, sînt de tipul Me^IHSO_3 *(monohidrogensulfiţi, sulfiţi acizi sau bisulfiţi)* şi de tipul $M_2^ISO_3$ *(sulfiţi neutri)*. Sînt substanţe *solide, solubile în apă* cei *alcalini şi hidrogensulfiţii, restul greu sau insolubili.*

Soluţiile apoase ale hidrogensulfiţilor conţin 4 specii de ioni în echilibru (fig. 15.17). Astfel, *în soluţii diluate* există *speciile tautomere,* care la concentraţii mari ($10^{-2}M$) interacţionează prin legături de hidrogen şi formează speciile indicate în figura 15.17, în echilibru cu ionul disulfit.

Hidrogensulfiţii alcalini au în soluţie apoasă o reacţie slab acidă, iar cei neutri o reacţie slab alcalină (9.3.1.4).

La încălzire hidrogensulfiţii trec în *disulfiţi (pirosulfiţi, metabisulfiţi),* iar cei *neutri* suferă o reacţie de *dismutaţie* şi trec în sulfaţi şi sulfuri:

$$2NaHSO_3 \rightarrow Na_2S_2O_5 + H_2O;\quad 4Na_2SO_3 \rightarrow Na_2S + 3Na_2SO_4$$

Sulfiţii şi hidrogensulfiţii au caracter oxido-reducător (vezi H_2SO_3) predominînd caracterul reducător.

Oxigenul din aer şi oxidanţii puternici oxidează soluţiile sulfiţilor la sulfaţi, iar oxidanţii slabi (IO_3^-, Tl^{3+}) la ditionaţi, conform schemelor:

$$SO_3^{2-} + 3H_2O - 2e^- \rightarrow SO_4^{2-} + 2H_3O^+;\quad 2SO_3^{2-} - 2e^- \rightarrow S_2O_6^{2-}$$

Sulful oxidează sulfiţii la tiosulfaţi: $SO_3^{2-} + S \rightarrow \overset{6+\,2-}{S}SO_3^{2-}$

Reducătorii reduc soluţiile la sulfiţi, de obicei, la sulf, iar zincul la ditioniţi (15.10.6.1). La încălzirea sulfiţilor în stare solidă cu zinc sau carbon, ei sînt reduşi la sulfuri.

Anionul sulfit, SO_3^{2-} este rar întîlnit ca ligand în combinaţii coordinative $[Ag(SO_3)_2]^{3-}$.

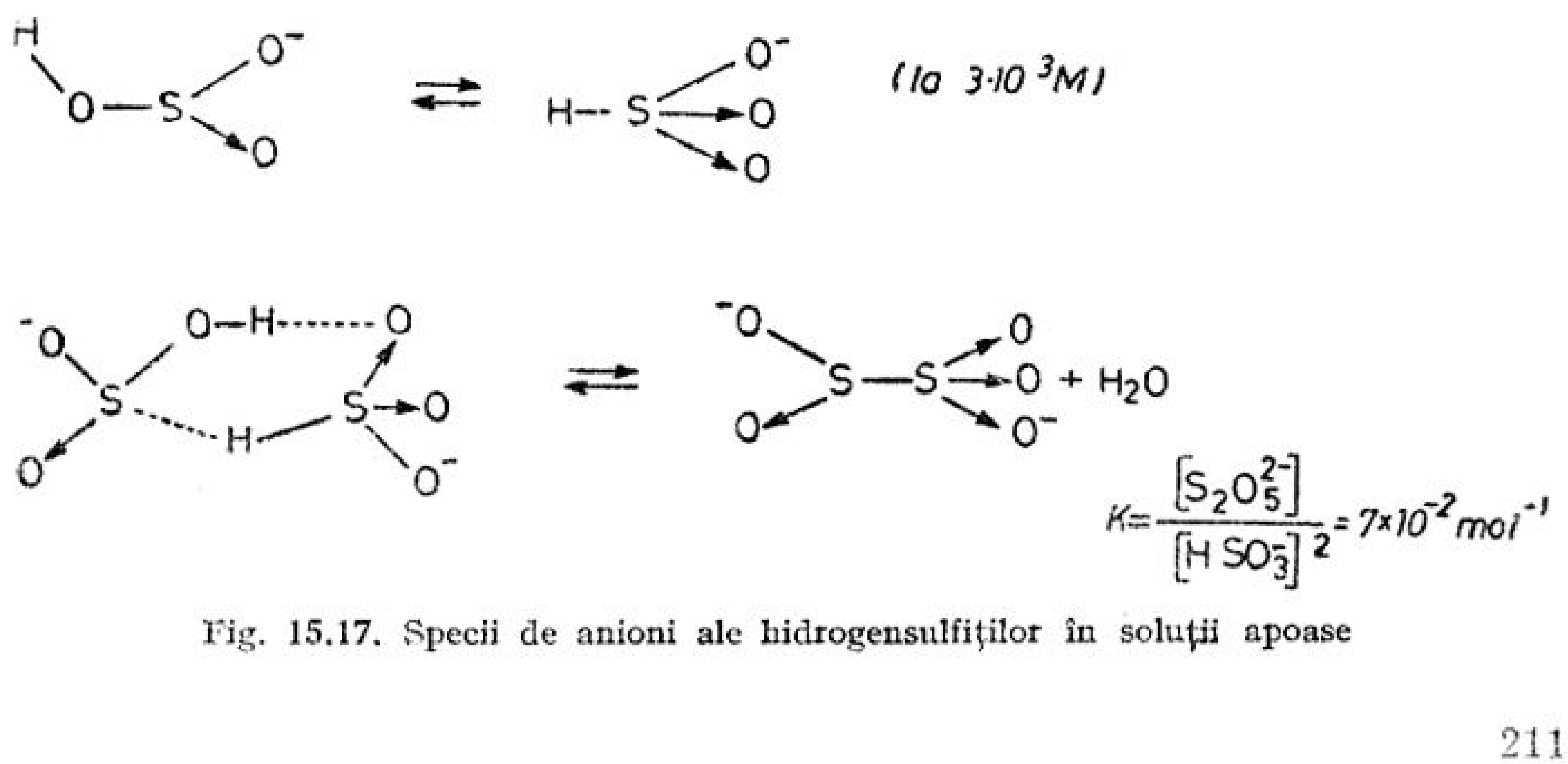


Fig. 15.17. Specii de anioni ale hidrogensulfiţilor în soluţii apoase

Ionul sulfit SO_3^{2-} cu atomul de sulf hibridizat sp^3 cu un orbital ocupat cu o pereche de electroni neparticipanţi, care explică uşurinţa cu care fixează un atom de oxigen sau de sulf formînd ionul sulfat, SO_4^{2-} sau tiosulfat SSO_3^{2-}, are *forma unei piramide triunghiulare, cu atomul de sulf în vîrf* şi $d_{(S-O)} = 1,39 Å$.

Ionul disulfit, $S_2O_5^{2-}$, are *o structură asimetrică*, în care cei doi atomi de sulf sînt legaţi între ei direct $(O_3S-SO_2)^{2-}$ şi nu prin intermediul unui atom de oxigen, ca în cazul piroacizilor adevăraţi.

15.10.4. ACIDUL SULFURIC, H_2SO_4

15.10.4.1. PREPARARE

Industrial acidul sulfuric se obţine prin *metoda cu nitroză* (1758) şi prin *metoda prin contact* (1875). Ambele metode se bazează pe oxidarea SO_2 cu ajutorul oxizilor de azot, care au rolul de transportori de oxigen *(metoda cu nitroză)* sau cu ajutorul oxigenului din aer, în prezenţă de catalizatori *(metoda de contact)* şi cuprind trei faze:

a) obţinerea şi purificarea gazelor care conţin dioxid de sulf;

b) oxidarea dioxidului de sulf la *trioxid de sulf;*

c) absorbţia trioxidului de sulf.

Metoda cu nitroză este realizată industrial prin *procedeul camerelor de plumb* (fig. 15.18) şi *procedeul turnurilor,* (fig. 15.19) iar *metoda prin contact,* în varianta ei clasică de trecere a gazelor care conţin dioxid de sulf printr-o singură zonă de oxidare catalitică, sau varianta actuală de trecere prin două zone *(acid sulfuric de dublu oxidare catalitică)*. Concentraţia H_2SO_4 obţinut este de 65% (procedeul camerelor de plumb), respectiv de 75% (procedeul turnurilor).

Ca materie primă pentru obţinerea dioxidului de sulf se folosesc de obicei piritele, care sînt prăjite în strat fluidizat, în exces de aer, sau gipsul.

$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8H_2O \quad \Delta H = -102,8 \text{ kcal/mol}$$

$$CaSO_4 + 2C \xrightarrow{900°C} CaS + 2CO_2; \quad CaS + CaSO_4 \xrightarrow{1200°C} 4CaO + SO_2$$

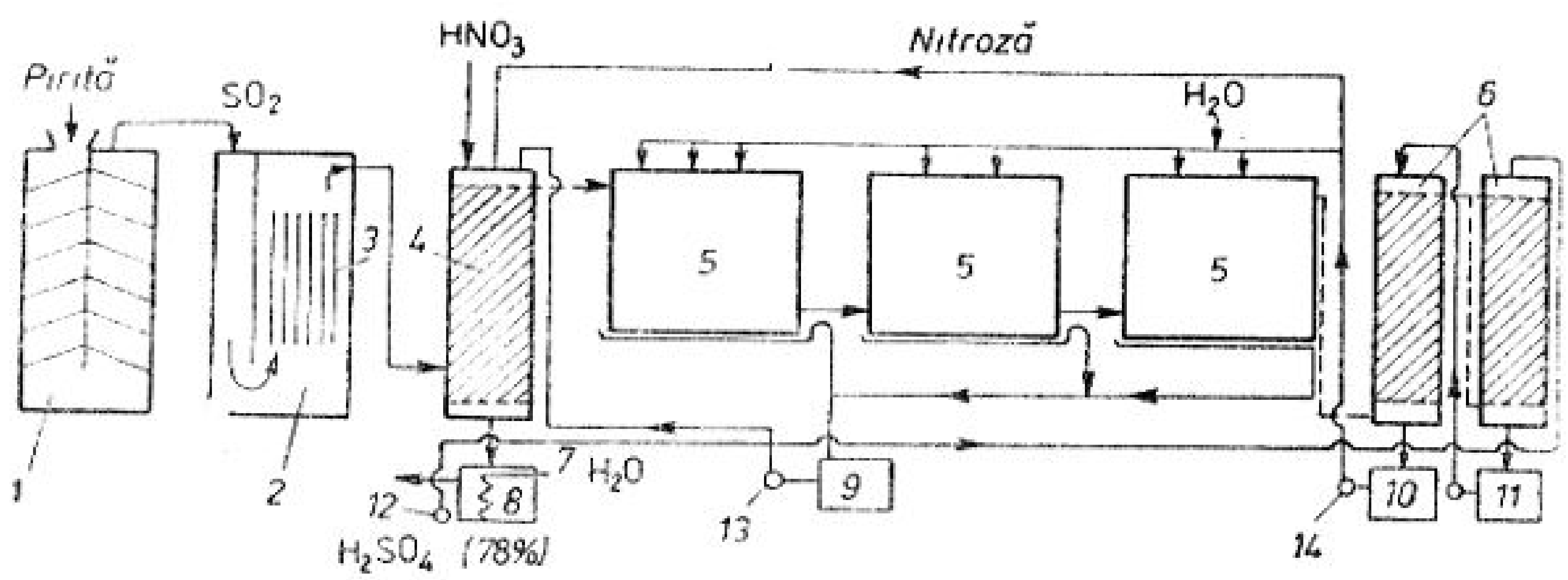


Fig. 15.18. Schema procedeului camerelor de plumb pentru obţinerea acidului sulfuric: *1* — cuptor de pirită; *2* — cameră de desprăfuire; *3* — filtre; *4* — turnul lui Glover; *5* — camere; *6* — turnuri de absorbţie; *7* — răcitor; *8, 9, 10* — separatoare; *12, 13, 14* — pompe.

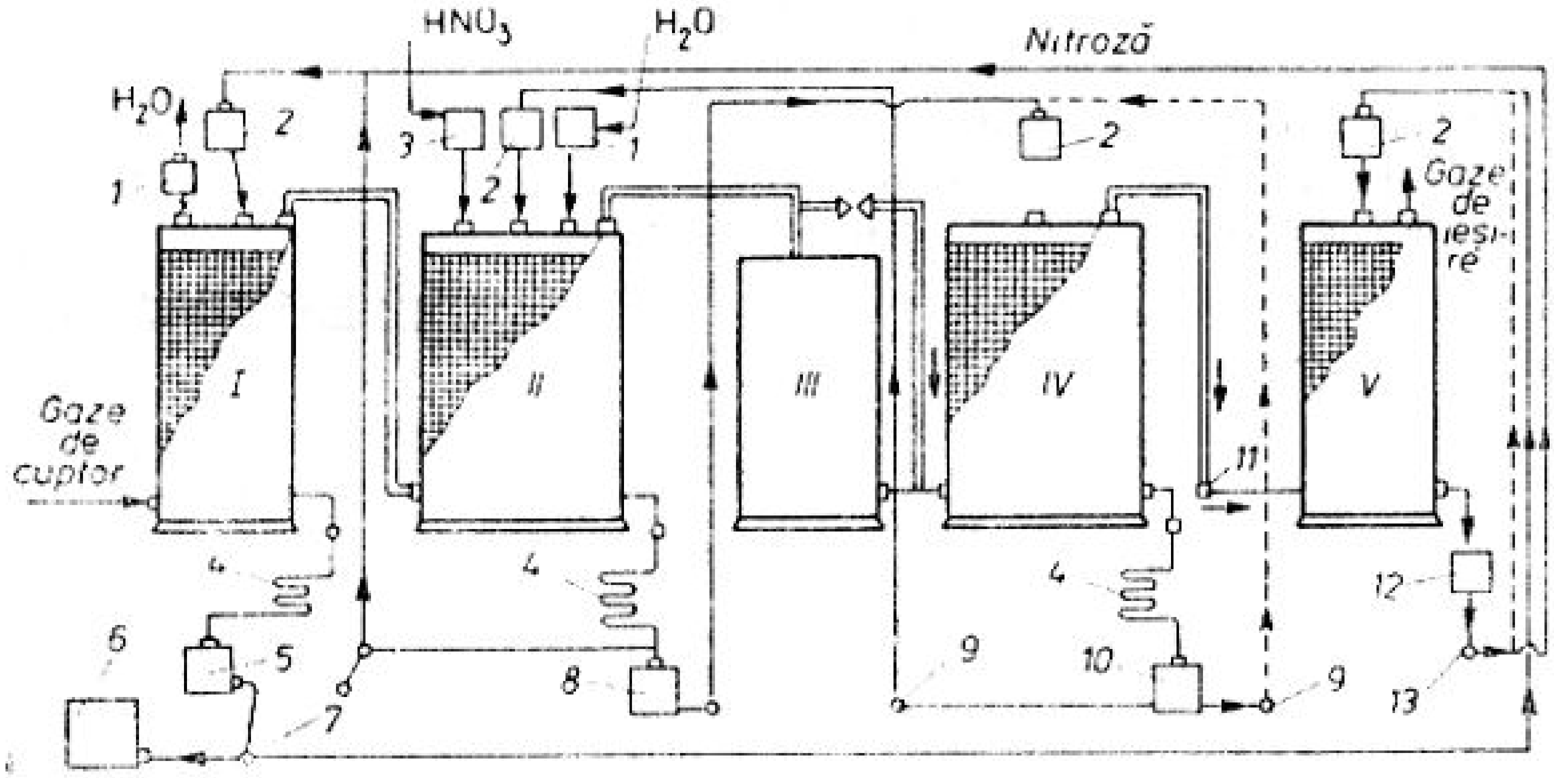


Fig. 15.19. Schema preparării acidului sulfuric prin procedeul turnurilor:
I, II — turnuri de producţie; *III* — turnul de oxidare; *IV, V* — turnuri de absorbţie; *1* — rezervor de apă; *2* — rezervor pentru nitroză; *3* — rezervor pentru acid azotic; *4* — răcitoare; *5, 8, 10, 12* — rezervoare intermediare; *6* — rezervor pentru producţia finită; *7* — pompă centrifugă; *9, 13* — pompă pentru transvazarea nitrozei; *11* — ventilatoare.

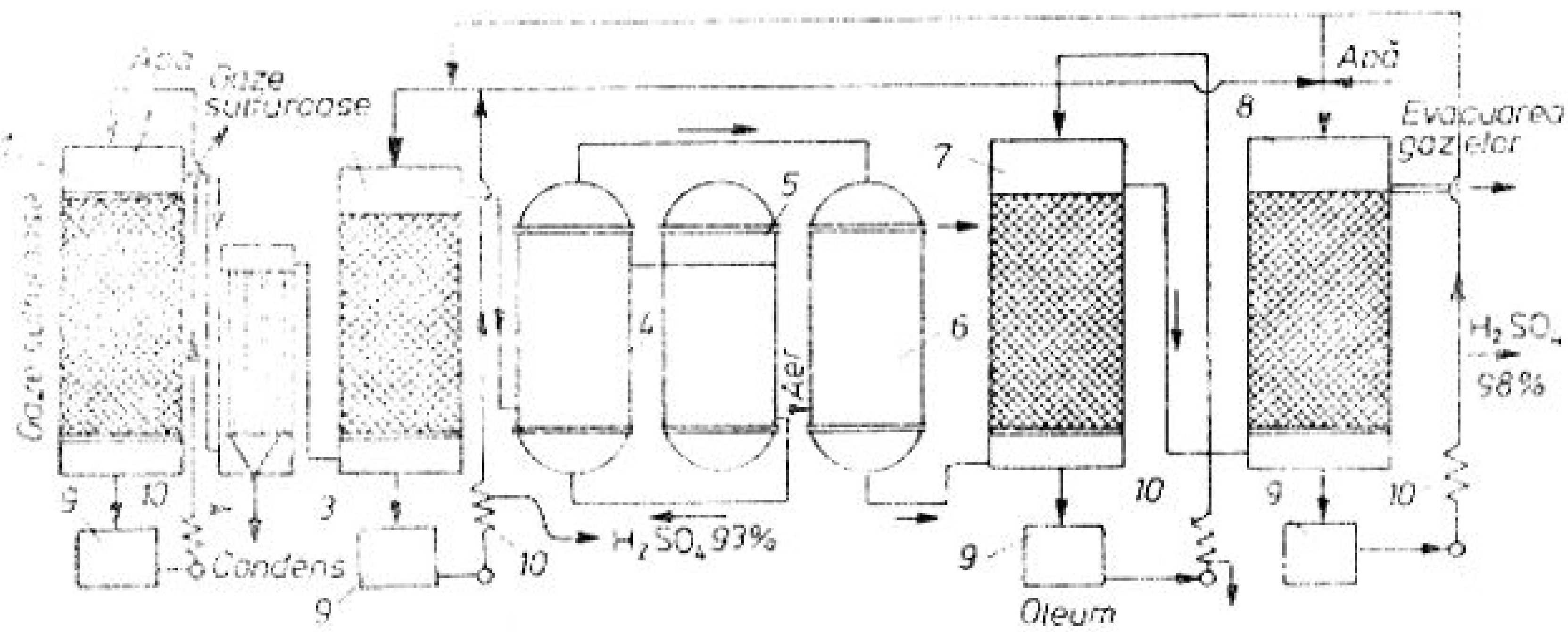


Fig. 15.20. Schema preparării acidului sulfuric prin procedeul de contact:
1 — turn de spălare; *2* — filtru electric; *3* — turn de uscare; *4* — schimbător de căldură; *5* — aparat de contact; *6* — răcitor; *7, 8* — turnuri de adsorbţie; *9* — rezervor pentru acid; *10* — răcitoare pentru acid.

În *procedeul de contact* (fig. 15.20), oxidarea dioxidului la trioxid de sulf în prezenţă de catalizatori (15.9.2) are loc la început la o temperatură înaltă, cînd se măreşte viteza reacţiei, iar pe măsură ce amestecul gazos trece prin masa de contact, se coboară treptat temperatura, aducînd-o, la ieşirea din aparatul de contact pînă la 460 ··· 480°C, asigurîndu-se astfel un grad suficient de înalt de transformare a dioxidului în trioxid de sulf. Absorbţia SO_3 se face în H_2SO_4 98% cînd se obţine *acidul sulfuric fumans* sau *oleum*.

În ultimii ani se prepară *acid sulfuric de dublu contact* (Bayer) prin trecerea gazelor cu SO_2 prin două zone de oxidare catalitică, cînd şi gradul de oxidare al SO_2 este de 99,6%, iar conţinutul în SO_2 în gazele reziduale, sub 0,4%.

În ţara noastră, acidul sulfuric se prepară atît prin procedeul camerelor de plumb (Tîrnăveni, Zlatna), cît şi prin procedeul de contact (Cîmpina, Turnu-Măgurele, Năvodari, Victoria, Copşa Mică, Baia Mare).

1. *Lichid incolor,* de consistenţă *siropoasă, fără miros,* mai greu decît apa, $d = 1,843$ la 15°C, care se solidifică la +10,5°C. Se amestecă *cu apa* în orice proporţie, formînd mai mulţi *hidraţi,* cu 1, 2, 4, 6 şi 8 molecule de apă, stabili numai în stare solidă; amestecul azeotrop conţine 1,7% apă şi are *pf* 238 °C.

2. *Caracter de acid diprotic tare,* disociază electrolitic în două trepte, cu $pK_1 \simeq -3$ şi $pK_2 \simeq 1,92$ şi dă toate *reacţiile generale ale acizilor,* adică reacţionează cu *metale, oxizi, hidroxizi metalici* şi *săruri.* Avînd un *pf* ridicat (337°C) este puţin volatil, din care cauză deplasează din săruri chiar acizii mai tari decît el (HCl, HNO_3, $HClO_4$), care sînt mai volatili.

Pur, H_2SO_4 suferă o reacţie de *autoionizare,* care explică conductibilitatea sa electrică:

$$2H_2SO_4 \rightleftarrows H_3SO_4^+ + HSO_4^- \quad K_{10°C} = 1,7 \times 10^{-4}\ mol^2 \cdot Kg^{-2}$$

Acidul sulfuric în concentraţie de 100% conţine speciile; H_3O^+, HSO_4^-, $H_3SO_4^+$, $HS_2O_7^-$ şi $H_2S_2O_7$ provenite în urma echilibrelor de deshidratare şi autoionizare din reacţiile:

$$H_2SO_4 \rightleftarrows H_2O + SO_3;$$

$$SO_3 + H_2SO_4 \rightleftarrows H_2S_2O_7; \quad 2H_2SO_4 \rightleftarrows H_3O^+ + HS_2O_7^-;$$

$$H_2O + H_2SO_4 \rightleftarrows H_3O^+ + HSO_4^-; \quad H_2S_2O_7 + H_2SO_4 \rightleftarrows H_3SO_4^+ + HS_2O_7^-$$

Anhidru, acidul sulfuric este un *solvent ionizant* pentru multe clase de substanţe, deoarece are o constantă dielectrică mare (100 la 25°C), o polaritate ridicată şi capacitate de a forma legături de hidrogen.

Ţinînd seama de reacţia sa de autoionizare, toate substanţele care măresc concentraţia protonului solvatat $H_3SO_4^+$ sau a ionului hidrogen sulfat SO_4H^- sînt acizi, respectiv baze.

3. *Caracter oxidant. Acidul sulfuric concentrat are caracter oxidant* şi poate fi redus la compuşi cu *NO* inferioare, conform schemelor:

$$SO_4^{2-} + 2e^- + 4H^+ \rightarrow SO_2 + 2H_2O \quad (15-4); \quad SO_4^{2-} + 6e^- + 8H^+ \rightarrow S + 4H_2O \quad (15.5)$$

$$SO_4^{2-} + 8e^- + 10H^+ \rightarrow H_2S + 4H_2O \quad (15-6)$$

Metalele şi nemetalele reduc H_2SO_4 *conc.,* de obicei, după schema (15.4), reducerea după schemele (15—5 şi 15—6) se face numai cu metale puternic electropozitive.

Au, Pt, Ir *sînt rezistente la* H_2SO_4 *conc,* Pb pînă la concentraţia de peste 60%, iar fierul la concentraţii peste 93%.

Hidrogenul în exces reduce H_2SO_4 *conc.* după schemele (15—5, 15—6) din care cauză H_2SO_4 nu poate fi utilizat la uscarea lui.

Acidul bromhidric şi iodhidric ca şi bromurile şi iodurile reduc H_2SO_4 conc. la SO_2 din care cauză hidracizii respectivi pot fi obţinuţi din halogenurile respective numai la tratare cu H_2SO_4 diluat.

4. *Caracter deshidratant. Acidul sulfuric conc. are un caracter deshidratant* deoarece fixează uşor vaporii de apă sau elementele apei din compuşi organici, carbonizîndu-i.

$$C_mH_{2n}O_n \rightarrow {}_mC + {}_nH_2O$$

5. *Caracter sulfonant,* utilizat în chimia organică la obţinerea derivaţilor sulfonici printr-o reacţie de substituţie electrofilă *(SE).*

1. *Preparare.* Acidul sulfuric formează *sulfaţi normali* (neutri) $M^{I}_{2}SO_4$ şi *monohidrogensulfaţi (sulfaţi acizi, bisulfaţi)*, $M^{I}HSO_4$.

Sulfaţii normali se obţin prin următoarele metode:

a) acţiunea acidului sulfuric asupra metalelor, oxizilor şi hidroxizilor metalici şi a *sărurilor* unor acizi mai slabi sau mai tari (HCl, HNO_3) dar mai volatili;

b) oxidarea sulfurilor (15.8.2) *sau a sulfiţilor* (15.10.2);

c) reacţii de dublu schimb pentru sulfaţii greu solubili:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4; \quad Pb^{2+} + SO_4^{2-} = PbSO_4$$

2. *Proprietăţi. Sulfaţii neutri* sînt substanţe *solide incolore*, cei ai *metalelor reprezentative*, cei ai *metalelor tranziţionale*, de obicei *coloraţi*, *solubili în apă*, dar insolubili în alcool şi solvenţi organici. *Insolubili* în apă sînt sulfaţii metalelor alcalino-pămîntoase, cu excepţia Be şi Mg, sulfatul de plumb şi sulfaţii bazici. *Greu solubili* sînt sulfaţii de: Ag, Hg, La, Th precum şi sulfaţii unor lantanide.

În general sulfaţii metalelor cu raze ionice mici sînt solubili şi hidrataţi, iar cei cu raze ionice mari, greu solubili.

Gradul de hidratare creşte cu scăderea razei ionului metalic şi variază la cationii bivalenţi de la 2—7 H_2O. Sulfaţii solubili ai metalelor bivalente cristalizează de obicei cu $7H_2O$, dintre care $6H_2O$ sînt legate de ionul metalic prin legături ion-dipoli, iar a şaptea de ionul sulfat prin legături de hidrogen, $[M(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$; sulfatul de cupru cristalizează cu $5H_2O$, $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$. Sulfaţii metalelor trivalente cristalizează, de obicei, cu 18 H_2O. Sulfaţii solubili ai metalelor bivalente formează cu sulfaţii metalelor alcaline şi de amoniu, sulfaţi dubli de tipul s c h ö n i t e l o r: $M^{I}_{2}[M^{II}(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$; M(II) = Mg, Zn, Cd, Mn, V, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, cu raze ionice cuprinse între 0,78Å (Mg^{2+}) şi 1,03Å (Cd^{2+}), iar Me(I) = Na, K, Rb, Cs, Tl, NH_4^+, cu raze ionice cuprinse între 1,33Å şi 1,65Å.

Sulfaţii metalelor trivalente formează cu sulfaţii metalelor monovalente sulfaţi dubli de tipul *alaunilor*, avînd formula generală $M^{I}[M^{III}(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$; M(III) = Al, Fe, Cr, Mn, V, Ti, Ir, cu raze ionice cuprinse între 0,57Å şi 0,92Å, iar M(I) ca în cazul schönitelor. Cristalizează în sistemul cubic în formă de octaedri mari.

Solubilitatea alaunilor şi schönitelor este inferioară sulfaţilor simpli componenţi. În soluţie apoasă sînt disociaţi în componenţi de ordinul întîi şi hidrolizează (cu reacţie acidă).

Toţi sulfaţii solubili formează cu sărurile solubile de Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} şi Pb^{2+} sulfaţi insolubili, reacţii utilizate în scop analitic.

Ionul sulfat manifestă o tendinţă redusă de a funcţiona ca ligand în chimia coordinativă.

La încălzire comportarea sulfaţilor depinde de natura cationului respectiv. *Sulfaţii anhidri ai metalelor alcaline se topesc* la temperaturi ridicate (Na_2SO_4 la 897°C, K_2SO_4 la 1074°C) şi *se vaporizează*, fără descompunere, la temperaturi superioare. *Sulfaţii metalelor alcalino-pămîntoase disociază* la temperaturi ridicate în oxizii respectivi şi SO_3 sau SO_2 şi oxigen.

$$CaSO_4 \xrightarrow{1000°C} CaO + SO_3; \quad BaSO_4 \xrightarrow{1500°C} BaO + SO_2 + 1/2O_2$$

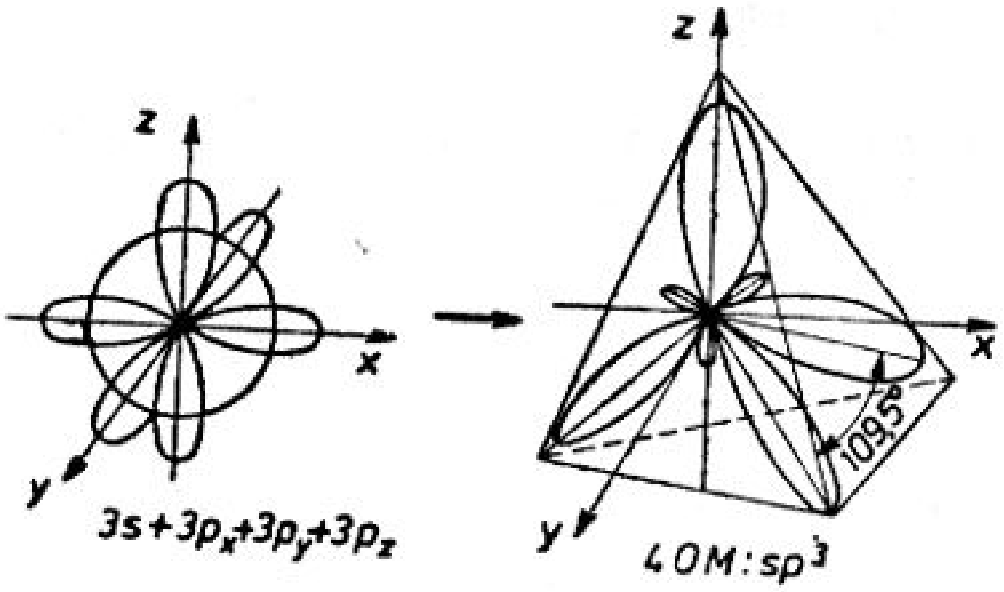


Fig. 15.21. Formarea *OM* sp^3 ai atomului de sulf în ionul sulfat.

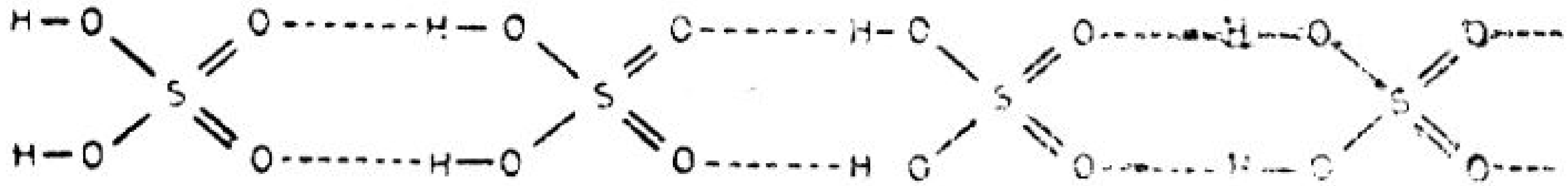


Fig. 15.22. Legături de hidrogen în rețeaua acidului sulfuric cristalizat.

Sulfații metalelor trivalente se descompun ~ 700°C în oxizii respectivi și SO_3, iar cei ai metalelor nobile, în metalul respectiv SO_3 și oxigen.

Monohidrogensulfații sînt solubili și prin calcinare se transformă în sulfați neutri și SO_3, prin intermediul di(piro)sulfaților.

$$2MHSO_4 \xrightarrow[-H_2O]{} M_2S_2O_7 \rightarrow M_2SO_4 + SO_3$$

În soluție apoasă ionul $S_2O_7^{2-}$ nu este stabil și trece prin hidroliză în $2SO_4H^-$.

Sulfații sînt reduși de C, CH_4, H_2 la încălzire, la temperaturi dependente de stabilitatea lor, la sulfuri (15.8); ca produși intermediari se pot forma polisulfuri și tiosulfați.

Formarea *OM* sp^3 ai atomului de sulf în ionul SO_4^{2-} și legăturile de hidrogen în rețeaua H_2SO_4 cristalizat sînt indicate în figurile 15.21 și 15.22.

15.10.6. OXOACIZII SULFULUI DE TIPUL $H_2S_2O_n$ (n = 4–8)

Se cunosc acizii: *ditionos*, $H_2S_2O_4$, *disulfuros*, $H_2S_2O_5$, *ditionic*, $H_2S_2O_6$, *disulfuric*, $H_2S_2O_7$ și *peroxodisulfuric*, $H_2S_2O_8$.

În stare liberă nu s-a izolat decît acidul disulfuric și acidul peroxodisulfuric. Cu excepția ultimului toți conțin o legătură covalentă S—S. În figura 15.23 sînt indicați parametrii structurali ai acizilor politionici.

15.10.6.1. ACIDUL DITIONOS, $H_2S_2O_4$

1. *Preparare.* Nu se cunoaște în stare liberă, ci numai în soluție apoasă sau sub formă de săruri $M_2^IS_2O_4$, numite *ditioniți*. Se pot obține prin acțiunea zincului, sodiului sau hidrurii de sodiu asupra dioxidului de sulf în soluție apoasă sau asupra soluțiilor de hidrogen sulfiți în exces de dioxid de sulf.

$$2SO_2 + Zn = ZnS_2O_4; \quad 2SO_2 + 2HNa = Na_2S_2O_4 + H_2$$

$$2NaHSO_3 + SO_2 + Zn \rightarrow Na_2S_2O_4 + ZnSO_3 + H_2O$$

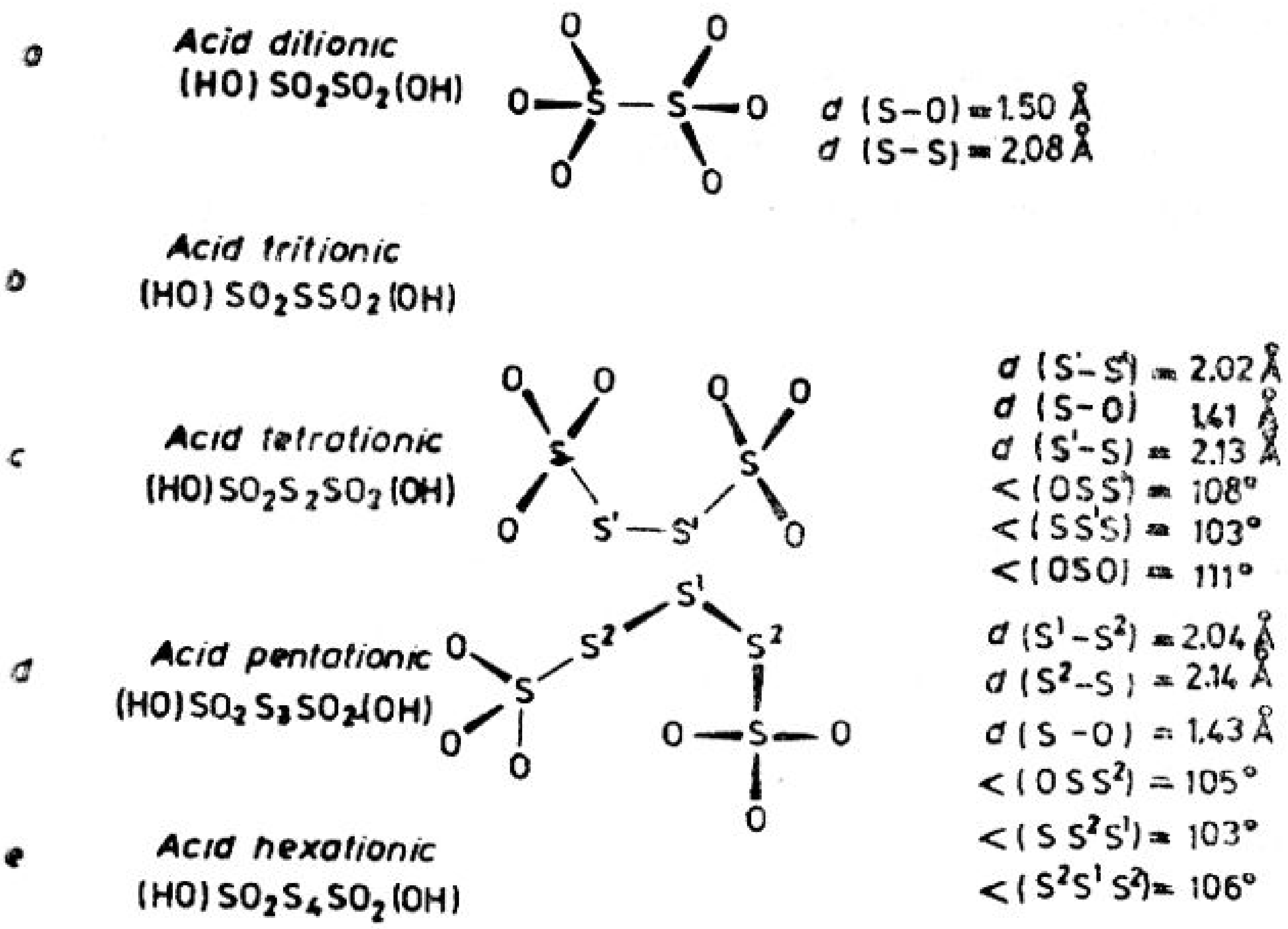
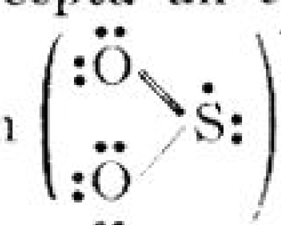


Fig. 15.23. Parametrii structurali a sărurilor unor acizi politionici:
a — acidul ditionic; *b* — acidul tritionic; *c* — acidul tetrationic; *d* — acidul pentationic; *e* — acidul hexationic;

Molecula de SO_2 acceptă un electron cedat de zinc (Na sau $H:^-$) și formează radicalul ion , care se stabilizează prin dimerizare.

2. *Proprietăți.* Acidul ditionos este un *acid diprotic de tărie mijlocie*, cu $Ka_1 = 4,5 \cdot 10^{-1}$ și $Ka_2 = 3,5 \cdot 10^{-3}$.

Ditioniții sînt substanțe cristalizate, solubile în apă, stabile numai în stare anhidră. În soluție apoasă, în absența oxigenului, se pot descompune după ecuațiile:

$$Na_2SSO_4 + H_2O \rightarrow NaHSO_3 + NaHSO_2;$$

$$2Na_2\overset{4+2+}{SSO_4} + H_2O \xrightarrow{+4e} Na_2\overset{6+2-}{SSO_3} + 2NaHSO_3$$

Ultima reacție explică formarea sulfului și a SO_2 la acidularea lor

$$2S_2O_4^{2-} + 4H^+ \rightarrow S + 3SO_2 + 2H_2O$$

Soluțiile ditioniților, lipsite de oxigen, produc un semnal puternic *RES*, datorită radicalului SO_2^-, format în urma procesului reversibil de disociere:

$$S_2O_4^{2-} \rightleftarrows 2SO_2^-.$$

Ditioniții au caracter reducător, superior sulfiților, deoarece conțin în molecula lor un atom de sulf cu $NO = +2$ și unul $+4$, ei pot ceda 6, respectiv 2 electroni oxidîndu-se la sulfați, respectiv la sulfiți, conform schemelor:

$$[\overset{4+2+}{SSO_4}]^{2-} - 6e^- + 4H_2O \rightarrow 2\overset{6+}{SO_4^{2-}} + 8H^+;\quad [\overset{4+2+}{SSO_4^{2-}}] - 2e^- + 4HO^- \rightarrow 2\overset{4+}{SO_3^{2-}} + 2H_2O$$

$$E_0 = 1,12 \text{ V}.$$

De exemplu:

$$Na_2SSO_4 + 3CuSO_4 + 4H_2O \rightarrow 3Cu + Na_2SO_4 + 4H_2SO_4$$

$$5Na_2SSO_4 + 6KMnO_4 + 4H_2SO_4 \rightarrow 6MnSO_4 + 5Na_2SO_4 + 3K_2SO_4 + 4H_2O$$

În soluțiile apoase, în absența oxigenului, ditioniții participă la reacții de dismutație, după reacțiile:

$$2(SSO_4)^{2-} + H_2O \rightarrow S + 3SO_3^{2-} + 2H^+$$

$$3(SSO_4)^{2-} + 3H_2O \rightarrow S^{2-} + 5SO_3^{2-} + 6H^+$$

În soluțiile apoase, în prezența oxigenului, ditioniții se oxidează la sulfiți.

3. *Structura* probabilă a ionului $S_2O_4^{2-}$ este reprezentată în figura 15.2.4, *b* cu legături $d\pi$-$p\pi$ S—O, $d_{(S-O)} = 1{,}50$ Å, $d_{(S-S)} = 2{,}38$ Å, mai lungă decît cea existentă în disulfuri sau polisulfuri, datorită, probabil, repulsiei perechii de electroni ai sulfului de pe urma hibridizării *dp* (cu $\widehat{OSO} = 108°$ și $\widehat{SSO} = 98°$).

15.10.6.2. ACIZII PEROXOSULFURICI

Se cunoaște *acidul peroxomonosulfuric* sau *acidul lui* Caro, H_2SO_5 și *acidul peroxodisulfuric*, $H_2S_2O_8$, ambii conținînd cîte o legătură peroxidică.

1. *Preparare.*

a) Acțiunea apei oxigenate asupra acidului clorosulfonic:

$$HO-SO_2-Cl + HO-OH \rightarrow HO-SO_2-O-OH + HCl$$

$$HO-SO_2-Cl + HO-OH + Cl-SO_2-OH \rightarrow HOSO_2-O-O-SO_2OH + HCl$$

b) Electroliza acidului sulfuric concentrat 40—50% la temperaturi joase (10°), folosind electrozi de platină:

$$2HSO_4^- - 2e^- \rightarrow 2-HSO_4 \rightarrow H_2S_2O_8$$

În industrie se folosește electroliza unor soluții de $(NH_4)_2SO_4$ sau K_2SO_4:

$$(NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2S_2O_8 + H_2$$

2. *Proprietăți.*

a) Cristale incolore, higroscopice, puțin stabile; în soluție sau la *încălzire se descompun,* conform reacțiilor;

$$H_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow H_2SO_5 + H_2O_2 \xrightarrow{+H_2O} H_2SO_4 + H_2O_5; \quad H_2S_2O_8 \rightarrow H_2SO_4 + SO_2 + O_2$$

b) Caracter de acizi diprotici, formează săruri de tipul $M_2^ISO_5$, *monoperoxosulfați* și respectiv $M_2^IS_2O_8$ *peroxodisulfați (persulfați), solubili în apă,* exceptînd peroxodisulfații de amoniu, potasiu, rubidiu și cesiu, greu solubili. În stare uscată sînt stabili, în timp ce *în soluție apoasă se descompun:*

$$Na_2SO_5 + H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O_2; \quad Na_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow 2NaHSO_4 + 1/2O_2$$

c) *Caracter oxidant*. *Acizii peroxosulfurici și sărurile* lor sînt *oxidanți puternici*, caracter mai accentuat la H_2SO_5, superior chiar H_2O_2:

$$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-},\ E_0 = 2{,}06V$$

Oxidează agenții reducători la *NO* superioare; oxidarea Mn(II) și a Cr(III) se face în prezența Ag^+, catalizator la Mn(VII), respectiv Cr(VI), iar în absență de catalizator la MnO_2. De exemplu:

$$2KI + H_2SO_5 \rightarrow I_2 + K_2SO_4 + H_2O;\quad 2FeSO_4 + H_2SO_5 \rightarrow Fe(SO_4)_3 + H_2O$$

$$2Mn(NO_3)_2 + 5Na_2S_2O_8 + 8H_2O \xrightarrow{Ag^+} 2HMnO_4 + 10NaHSO_4 + 4HNO_3$$

Spre deosebire de apa oxigenată și de peroxizi, care au caracter oxido-reducător, acizii peroxosulfurici și sărurile lor nu au caracter reducător, prin urmare *nu reduc* (nu decolorează) soluțiile de $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ și nu formează cu acidul cromic și acidul titanic, peroxoacizii corespunzători, colorați.

3. *Structură*. Ionul $S_2O_8^{2-}$ este format din două tetraedre sulfat legate prin doi atomi de oxigen cu $d(S-O) = 1{,}50$ Å, $d(O-O) = 1{,}31$ Å și $\widehat{SOO} = 128°$ (fig. 15.24, *d*).

15.10.6.3 ACIDUL TIOSULFURIC, TIOSULFAȚI

1. *Preparare*. Acidul tiosulfuric $H_2S_2O_3$ liber este foarte puțin stabil la temperatura ordinară și nu a fost izolat. Se cunosc sărurile denumite *tiosulfați*, de tipul $M_2^IS_2O_3$, care se pot prepara prin:

a) Oxidarea sulfiților cu ajutorul sulfului și oxidarea sulfurilor sau polisulfurilor:

$$Na_2SO_3 + S \rightarrow Na_2SSO_3;\quad 2NaHS + 2O_2 \rightarrow Na_2S_2O_3 + H_2O$$

$$2Na_2S_5 + 4K_2Cr_2O_7 + H_2O \rightarrow 2Na_2SSO_3 + 3K_2SSO_3 + 4Cr_2O_3 + 2KOH$$

b) Acțiunea sulfului asupra hidroxizilor și carbonaților metalelor alcaline (15.5.2).

2. *Proprietăți*. Sînt substanțe *cristalizate, solubile în apă*, exceptînd tiosulfații de argint, taliu, plumb și bariu, greu solubili. Tiosulfații greu solubili în apă se dizolvă ușor într-un exces de soluție de tiosulfat de sodiu, formînd *complecși ușor solubili*; la fel, halogenurile de argint, sărurile insolubile de bismut, aur, sînt solubile în tiosulfat de sodiu, proprietate pe care se bazează folosirea tiosulfatului de sodiu ca fixator, în fotografie, în scopul dizolvării halogenurilor de argint rămase nereduse de pe filmele fotografice după expunere și developare.

Tiosulfații metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase sînt stabili atît în stare solidă cît și în soluții apoase, în care au o reacție alcalină.

În funcție de *p*H-ul soluției, reacționează astfel:

$$HS_2O_3^- + H_3O^+ \rightleftarrows SO_2 + 2H_2O + S;\quad S_2O_3^{2-} + 2OH^- \rightleftarrows SO_4^{2-} + S^{2-} + H_2O$$

Conţinînd în molecula lor anionul S^{2-}, *tiosulfaţii au un caracter reducător, inferior sulfiţilor* şi reacţionează după schemele:

$$\overset{6+2-}{[SSO_3]^{2-}} \rightarrow \begin{cases} \xrightarrow{-2e^- \; +H_2O} SO_4^{2-} + S + 2H^+ & (15.7) \\ \xrightarrow{-8e^- \; +5H_2O} SO_4^{2-} + H_2SO_4 + 8H^+ & (15.8) \\ \xrightarrow{-2e^-} (S_2[S_2]O_6)^{2-} & (15.9) \end{cases}$$

Astfel, *oxidanţi puternici* ca: Cl_2, NaClO, H_2O_2, HNO_3, $KMnO_4$, K_2CrO_4, $Na_2S_2O_8$ etc. *oxidează tiosulfaţii la sulfaţi*, conform schemei (15.8), în timp ce *oxidanţi moderaţi* ca bromul, numai *la sulf* (15—7), iar *oxidanţi slabi* ca iodul, *la tetrationat* (15—9).

Tiosulfaţii solubili formează cu sărurile solubile ale Ag^+ şi Hg^{2+}, inclusiv $Hg(CN)_2$ puţin disociată, sulfurile respective; cu $HgCl_2$ formează un compus greu solubil.

$$2AgNO_3 + Na_2S_2O_3 + H_2O \rightarrow Ag_2S + 2NaNO_3 + H_2SO_4$$

$$3HgCl_2 + 2Na_2S_2O_3 + 2H_2O \rightarrow HgCl_2 \cdot 2HgS + 2Na_2SO_4 + 4HCl$$

Tiosulfaţii sînt reduşi, la încălzire, pe cărbune;

$$Na_2S_2O_3 + 3C \rightarrow Na_2S_2 + 3CO$$

Cu S_2Cl_2 şi SCl_2 formează hexa respectiv pentationaţii (15.10.7).

Ionul tiosulfat, $S_2O_3^{2-}$ poate funcţiona ca *ligand mono sau bidentat* şi *formează combinaţii complexe* stabile cu ionii: Cu^+, Ag^+, Bi^{3+}, Sb^{3+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+} şi Pt(IV).

$$Na_3[Ag(S_2O_3)_2]; \quad Na_5[Ag_3(S_2O_3)_4]; \quad Na_3[Bi(S_2O_3)_3]; \quad Na_2[Cu(S_2O_3)_2]$$

3. *Structură.* Ionul $S_2O_3^{2-}$ are o structură analoagă ionului SO_4^{2-} *(hibridizare sp³)* (cu $d_{(S-S)} = 1{,}97$ Å, $d_{(S-O)} = 1{,}48$ Å, $\widehat{SSO} < \widehat{OSO} = 109{,}5$), ceea ce presupune existenţa unei legături $d\pi$-$p\pi$ S—S şi S—O ca şi în SO_4^{2-} (fig. 15.24, *a*). Cei doi atomi de sulf din moleculă nu sînt echivalenţi. De altfel prin acidularea unei soluţii de tiosulfat de sodiu marcat cu ^{35}S, obţinut prin încălzirea unei soluţii de Na_2SO_3 cu ^{35}S, întreaga radioactivitate se regăseşte în sulful precipitat, iar ionul SO_3^{2-} din soluţie este neradioactiv. Nu se produce nici un schimb între sulful din sulfit şi sulful radioactiv adăugat.

$$^{35}S + {}^{32}SO_3^{2-} \xrightarrow[\text{zire}]{\text{încăl-}} {}^{35}S\,{}^{32}SO_3^{2-} \xrightarrow{+H^+} {}^{35}S + {}^{32}SO_3^{2-}$$

Acelaşi lucru poate fi demonstrat utilizînd $H_2{}^{35}S$ în reacţia:

$$4SO_2 + H_2{}^{35}S + 6NaOH \rightarrow 3Na_2S_2O_3 \xrightarrow{+H^+} {}^{35}S + SO_3^{2-}$$

15.10.7. OXOACIZII SULFULUI DE TIPUL $H_2S_nO_6$ (ACIZII POLITIONICI)

Acizii politionici sînt compuşi ai sulfului de tipul $H_2S_nO_6(HO_3S-S_n-SO_3H)$, care conţin două sau mai multe legături S—S, iar $n = 2-12$ sau chiar mai mult. În acestă categorie se poate îngloba şi acidul ditionic, $H_2S_2O_6$.

Nu se cunosc în stare liberă ci numai sub formă de săruri neutre denumite *politionați*, solubile în apă și insolubile în alcool; în soluție acidă se descompun în S, SO_2 și SO_4^{2-}.

$$H_2S_3 + nO_4 \rightarrow nS + H_2S_3O_6 \xrightarrow{+H_2O} H_2SO_4 + H_2S_2O_3 \rightarrow S + H_2SO_3 \rightarrow SO_2 + H_2O$$

În soluție alcalină, politionații se descompun ușor în tiosulfați și sulfiți.

$$2Na_2S_3O_6 + 6NaOH \rightarrow Na_2S_2O_3 + 4Na_2SO_3 + 3H_2O$$

Stabilitatea lor scade cu creșterea lui *n*; tri și tetrationații sînt cei mai stabili.

Se obțin conform reacțiilor:

$$SCl_2 + 2SO_3^{2-} \rightarrow S_3O_6^{2-} + 2Cl^-; \quad SCl_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_5O_6^{2-} + 2Cl^-$$

$$S_2Cl_2 + 2SO_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2Cl^-; \quad S_2Cl_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_6O_6^{2-} + 2Cl^-$$

$$2SO_3^{2-} + H_2O_2 \rightarrow S_2O_6^{2-} + 2OH^-; \quad S_2O_3^{2-} + 3H_2O_2 \rightarrow S_3O_6^{2-} + 3H_2O$$

$$6S_2O_3^{2-} + (2n-9)\ H_2S + (n-3)\ SO_2 \rightarrow 3S_nO_6^{2-} + (2n-12)\ H_2O + 6OH^-$$

În figura 15.24 sînt indicați parametrii structurali ai unora din oxoanionii $S_nO_6^{2-}$.

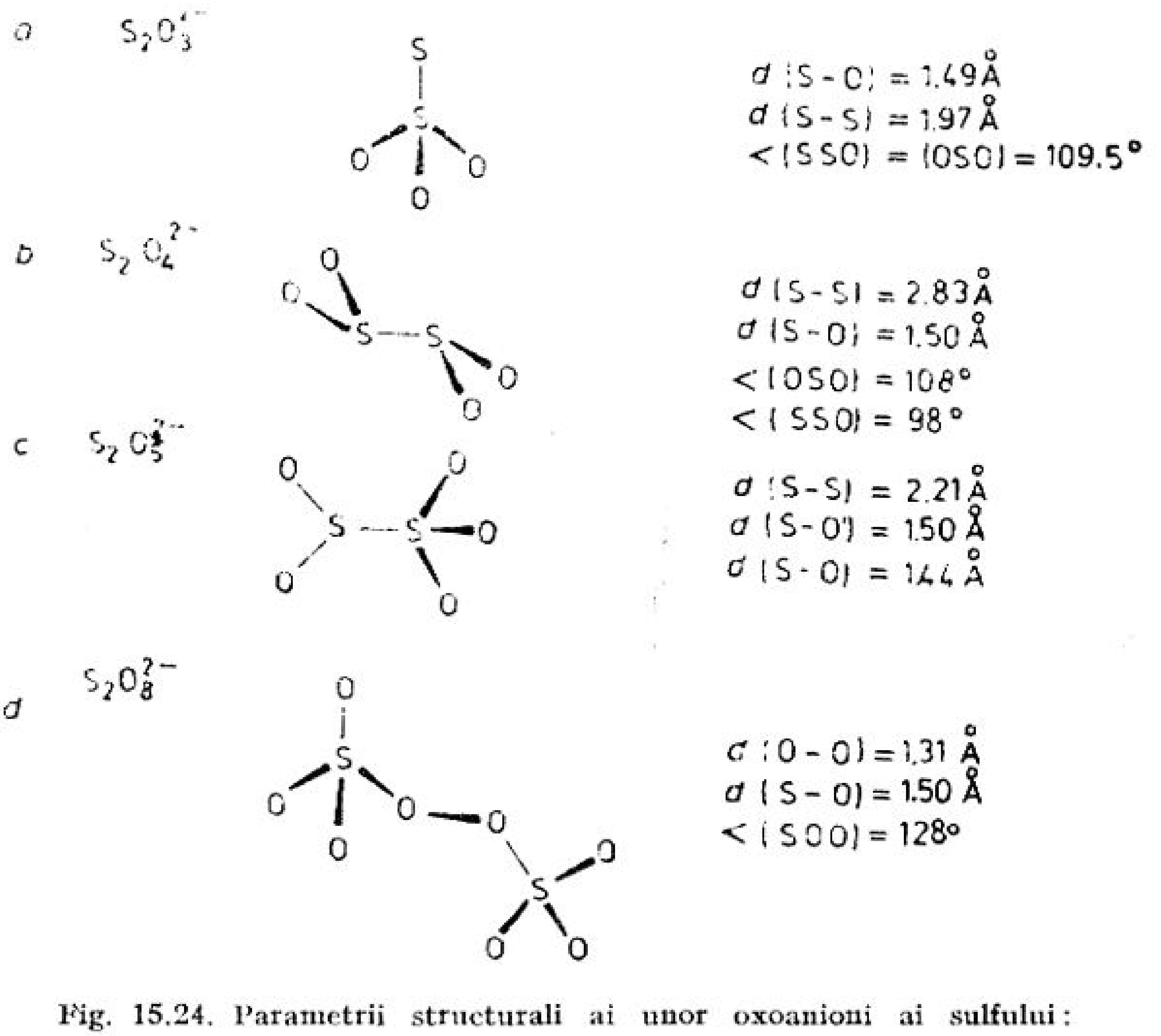


Fig. 15.24. Parametrii structurali ai unor oxoanioni ai sulfului: *a* – $S_2O_3^{2-}$; *b* – $S_2O_4^{2-}$; *c* – $S_2O_5^{2-}$; *d* – $S_2O_8^{2-}$.

15.11.1. CARACTERIZARE GENERALĂ

Sulful, seleniul şi telurul formează cu halogenii compuşi binari de tipul E_2X_2, EX_2, EX_4, E_2X_{10} şi EX_6 (tabelul 15.8), oxohalogenuri de tipul SOX_2 şi SO_2X_2.

Tabelul 15.8

Halogenurile calcogenilor

Tipul de compuşi	F	*pt*	*pf*	Cl	*pt*	*pf*	Br	*pt*	*pf*
E_2X_2	S_2F_2	−165	−10,6	S_2Cl_2	−80	138	S_2Br_2	−46 ;	90d
				Se_2Cl_2(d)			Se_2Br_2(d)		
EX_2	SF_2	—	—	SCl_2	−78	59d			
				$SeCl_2^*$			$SeBr_2^*$		
				$TeCl_2$	208 ;	327	$TeBr_2$	210 ;	339
EX_4	SF_4	−121	−40	SCl_4	−31d	—			
	SeF_4	−10	106	$SeCl_2^{**}$	305	196	$SeBr_4^{**}$	—	subl.
	TeF_4	130	—	$TeCl_4$	225 ;	390	$TeBr_4$	380 ;	414
							TeI_4	259	—
EX_6	SF_6	−51	−63,8 subl.						
	SeF_6	−35 ;	−46,6 subl.						
	TeF_6	−38	−39,0 subl.						
E_2X_{10}	S_2F_{10}	−92 ;	29						
	Te_2F_{10}	−34 ;	53						

d = Cu descompunere ; Subl. = sublimă

* Numai în stare gazoasă ; ** Numai în stare solidă.

Afinitatea S, Se şi Te faţă de halogeni scade de la fluor la iod ; în acelaşi sens variază şi numărul compuşilor cunoscuţi. Sînt compuşi covalenţi a căror stabilitate scade în fiecare serie de la EF_n la EBr_n.

Monohalogenurile de tipul E_2X_2 şi dihalogenurile de tipul EX_2 reacţionează cu apa, cu sulfanii, sulfiţii şi tiosulfaţii.

Tetrahalogenurile de tipul EX_4 sînt puţin stabile, exceptînd $TeCl_4$ şi deosebit de reactive. Hidrolizează uşor şi formează hidracizii, dioxizii sau oxoacizii corespunzători. Tendinţa de hidroliză creşte cu *Z* şi cu polaritatea legăturii E—X.

Tetrahalogenurile Se şi Te formează halogenocomplecşi de tipul $Me^I_2[EX_6]$ (X = Cl, Br, I) izomorfi cu $[PtX_6]^{2-}$; se cunosc şi $H_2[TeX_6]$, care precipită alcaloizii şi bazele organice.

Hexafluorurile, EF_6, sînt substanţe gazoase, foarte stabile şi inerte, obţinute prin sinteză directă din elemente, ΔH = −288 ; −246 respectiv 315 kcal/mol. Reactivitatea lor creşte de la SF_6 la TeF_6. SF_6 nu reacţionează la 500°C cu vapori de apă, KOH topit, cu C, Mg la încălzire la

roşu. Umplerea completă cu atomi de fluor a spaţiului din jurul sulfului împiedică accesul reactanţilor la centrul de reacţie S, cît şi implicarea tuturor electronilor în legături (hibridizare sp^3d^2), ceea ce explică stabilitatea excepţională a SF_6 · SeF_6 este rezistentă la reactivii comuni, iar TeF_6 hidrolizează uşor şi formează H_6TeO_6.

Oxohalogenuri. Sulful şi seleniul formează *halogenuri de tionil,(selenil)*, EOX_2, ($X = F, Cl, Br$), termic stabile, care hidrolizează uşor cu formare de SO_2, SeO_2 şi HX. În cazul sulfului se cunosc şi *halogenuri de sulfuril*, SO_2X_2, ($X = F, Cl, Br$), care formează, prin hidroliză, H_2SO_4 şi HX.

Structura şi unii parametrii ai halogenurilor şi oxohalogenurilor sulfului, seleniului şi telurului sînt indicate în figura 15.25.

16

GRUPA A V-A PRINCIPALĂ A SISTEMULUI PERIODIC

(Azotul, fosforul, arseniul, stibiul şi bismutul)

16.1. CARACTERIZARE GENERALĂ

16.1.1. STARE NATURALĂ ŞI PROPRIETĂŢI FIZICE

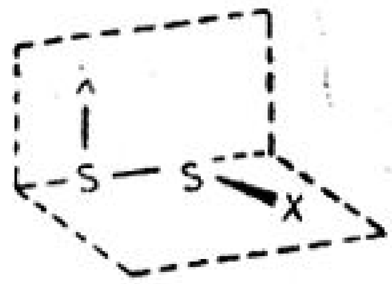
Nemetalele din grupa a V-a, *azotul, fosforul, arseniul* şi *stibiul* cît şi *bismutul* cu caracter metalic, se găsesc în natură *numai sub formă de combinaţii, exceptînd azotul*, în concentraţii care scad cu creşterea lui Z. În tabelul 11.1 sînt indicate minereurile mai importante, iar în tabelul 16.1 principalele proprietăţi fizice.

Tabelul 16.1

Unele proprietăţi ale elementelor din grupa a V-a

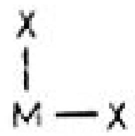
Proprietăţi	*Azot* N	*Fosfor* P	*Arsen* As	*Stibiu* Sb	*Bismut* Bi
Z	7	15	33	51	83
Configuraţie electronică exterioară	$2s^22p^3$	$3s^23p^3$	$4s^24p^3$	$5s^25p^3$	$6s^26p^3$
Masă atomică	14,0067	30,9738	74,9216	121,75	208,980
Densitate (s), g/cm³	0,96	1,83	5,72	6,69	9,80
pt, °C	−210,5	44,1( )	817	630,5	271,00
pf, °C	−195,8	287	630	1640	1560
Rază covalentă, Å	0,75	1,10	1,21	1,41	1,52
Rază ionică, în Å p^{3-}	1,71	2,12	2,22	2,45	—
Potenţial de ionizare, eV	14,51	10,43	10,05	8,65	8,00
Electronegativitate (Pauling)	3,0	2,1	2,0	1,8	
Afinitate faţă de hidrogen	Scade →				
Afinitate faţă de oxigen	Creşte →				
Izotopii naturali principali	14,15	31	75	121;125	209
Răspîndire în scoarţa terestră în atom, %	0,03	0,12	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$

a

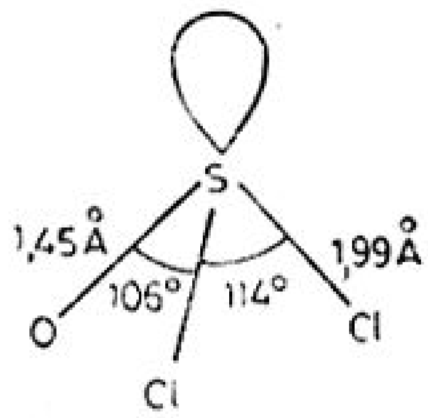


X	d(S-S) Å	d(S-X), Å	L(XSS)	
Cl	1.931	2.01	104.5°	92°
Br	1.98	2.21	1050	–

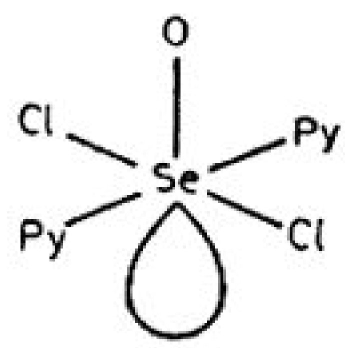
b



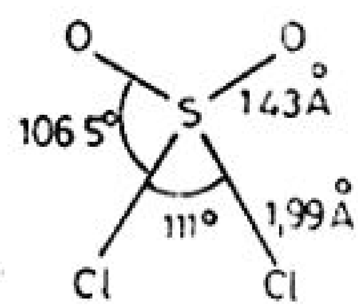
M	X	d(M-X), Å	L(XMX)
S	F	1.59	98°
	Cl	2.00	103°
Te	Br	2.51	98°
	Cl	2.36	150 - 180°



c

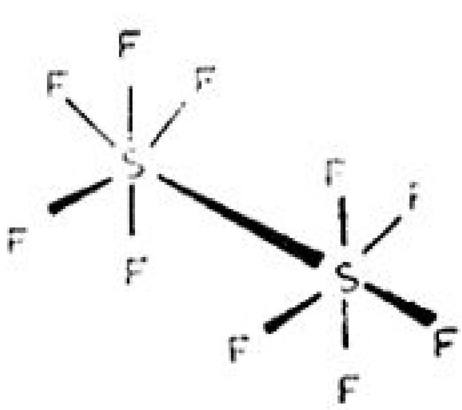


d

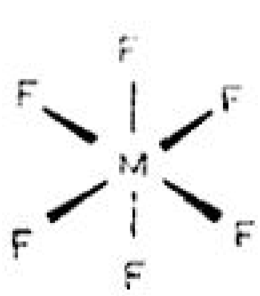


e

$SOCl_2$(C), $SeOCl_2$(ry)(d) și SO_2Cl_2(e)



d(S-F) = 1,56 Å
d(S-S) = 2,21 Å

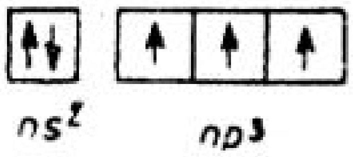


M	d(M-F) Å Exp	Theor
S	1,58	1,76
Se	1,68	1,89
Te	1,82	2,09

g

Fig. 15.25. Parametrii structurali:
a – S_2X_2; *b* – SX_2 și TeX_2; *c* – $SOCl_2$; *d* – $SeOCl_2(Py)$; *e* – SO_2Cl_2; *f* – S_2F_{10}; *g* – MF_6 (M = S, Se, Te).

Elementele din grupa a V-a principală cu 5 electroni de valență și cu configurația electronică:

$ns^2\ np^3$ sau 

își pot completa octetul fie prin ionizare, fie prin formare de legături covalente.

1. *Ionizarea* acestor elemente se poate face fie prin *pierderea a 3 sau 5 electroni*, cînd se obțin *ioni pozitivi* cu numere de oxidare +3 sau +5, fie prin *cîștigarea a 3 electroni*, cînd se obțin *ioni negativi* cu număr de oxidare —3. Potențialul de ionizare a acestora elemente scade de la 14,5 eV la azot la 8 eV la bismut.

Ionii monoatomici pozitivi se întîlnesc numai la stibiu și bismut, elemente cu volum atomic mai mare, dar și la aceștia numai sub forma ionilor trivalenți Sb^{3+}, Bi^{3+} care hidrolizează ușor și formează săruri care conțin oxocationii: *stibil* SbO^+ sau *bismutil* BiO^+.

Ionii monoatomici cu număr de oxidare maxim, corespunzători grupei E^{5+}, nu se cunosc, ceea ce înseamnă că din cei 5 electroni de valență numai cei 3 electroni p sînt ionizabili, în timp ce perechea de electroni ns^2 prezintă o inerție însemnată care se manifestă în special la Sb(III) și Bi(III), care formează cationi trivalenți stabili. *Tendința de ionizare a acestor elemente este mult mai mică comparativ cu elementele din grupele* VI *sau* VII cărora le lipsesc 2, respectiv 1 electron pentru a trece în configurația gazului rar care urmează după ele. Avînd volume atomice mici, nucleele acestor elemente nu pot atrage încă 3 electroni pentru a forma ionii E^{3-}, care nu se cunosc decît în stare solidă în unele nitruri, fosfuri sau arseniuri, ca cele ale metalelor puternic electropozitive, de tipul M_3E cu caracter ionic mai mult sau mai puțin accentuat.

În soluție apoasă ele *hidrolizează ușor*.

Compușii similari ai stibiului și bismutului au, în general, caracter de aliaje.

Cîștigind 3 electroni, aceste elemente au un *caracter oxidant*, deci nemetalic *care scade de la azot la bismut*, cu creșterea razei atomice.

2. *Formarea de legături covalente.* În stare normală, atomii acestor elemente au numai 3 electroni p și *pot forma* conform regulei covalenței maxime a lui S i d w i c k, 8 — 5 = 3, *numai 3 covalențe normale. Compușii binari* astfel rezultați de tipul EX_3, *au un caracter covalent nepolar sau polar* cînd X este un nemetal sau hidrogenul, sau *ionic* cînd X este metal puternic electropozitiv, iar E = N, P, As.

Compușii binari de tipul EX_3 au o structură de *piramidă triunghiulară, hibridizare* sp^3 cu o pereche de electroni neparticipanți.

Prin activarea atomilor, aceste elemente *pot forma și compuși pentacovalenți, exceptînd azotul*, datorită unor tranziții electronice $s \rightarrow d$, trecînd în configurația $ns^1np^3nd^1$.

Nedispunînd de orbitali d, la azot nu sînt posibile astfel de tranziții electronice $s \rightarrow d$.

Compușii pentacovalenți caracteristici acestor elemente sînt pentahalogenurile de tipul EX_5, unde E = P, As, Sb, Bi, iar X = F, Cl, Br, halogeni cu volum atomic mic sau mijlociu.

Odată format octetul, N, P, As, Sb pot juca și rolul donorului de electroni și să formeze prin cei 2 electroni neparticipanți ns^2, *o legătură coordinativă* cu acceptori de electroni: oxigen, metale tranziționale, H^+ în oxizii de tipul E_2O_5, oxoacizi, ionul EH_4^+.

Atomii acestor elemente se pot uni între ei și să formeze *compuși catenari* de tipul R_mE_n, unde n nu depășește 4, a căror stabilitate scade cu creșterea numărului de ordine al lui E. Așa de exemplu hidrazina H_2N-NH_2 este stabilă, în schimb difosfina H_2P-PH_2, instabilă și inflamabilă în aer. De asemenea, *compuși organo-metalici* de tipul R_2E-ER_2 întîlniți la toate elementele din grupă (exceptînd Bi) sînt stabili. Compușii E_n în care $n = 3$ se întîlnesc numai la azot în *azide* N_3^-, iar $n = 4$ la P, As, Sb, în oxizii de tipul E_4O_6 și E_4O_{10}. Asocierea unor heteroatomi într-un nucleu formează compuși mai stabili, de exemplu *azinele* de tipul $Ar-As=Sb-Ar$. Formarea de compuși ciclici hexagonali de tipul *fosfonitrililor* duce la mărirea stabilității.

Cu hidrogenul aceste elemente formează compuși cu *NO* = −3 (EH_3), −2 (H_2N-NH_2, H_2P-PH_2), −1 (NH_2OH, HN_3), iar cu oxigenul compuși cu *NO* variabile de la +1 la +5, oxizii de tipul E_2O_3 și E_2O_5 avînd caracter de anhidride.

16.1.2.1. VARIAȚIA PROPRIETĂȚILOR CHIMICE ÎN GRUPĂ

Caracterul electronegativ al acestor elemente este inferior celor din grupele VI și VII și scade de la azot la bismut, cu creșterea lui Z; dovada acestei comportări o dau:

a) Scăderea afinității față de electroni și a electronegativității de la azot la bismut.

b) Scăderea afinității față de hidrogen, a energiilor de legătură E—H și ΔH a hidrurilor de la NH_3 la BiH_3.

c) Comportarea fosforului, arsenului, stibiului și bismutului față de acizi cu caracter oxidant; astfel P, As și Sb sînt oxidați de acidul azotic concentrat la compuși cu număr de oxidare +5, iar bismutul la +3.

$$E + 5HNO_3 = H_3EO_4 + 5NO_2 + H_2O \quad (E = P,\ As);$$

$$4Sb + 20HNO_3 = Sb_4O_{10} + 20NO_2 + 10H_2O; \quad Bi + 6HNO_3 = Bi(NO_3)_3 + 3NO_2 + 3H_2O$$

În mod analog acidul sulfuric concentrat oxidează fosforul la acid fosforic, arsenul la trioxid de arsen, iar cu stibiul și bismutul formează sulfații respectivi:

$$2P + 5H_2SO_4 = 2H_3PO_4 + 5SO_2 + 2H_2O; \quad 4As + 6H_2SO_4 = As_4O_6 + 6SO_2 + 6H_2O$$

$$2E + 6H_2SO_4 = E_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O \quad (E = Sb,\ Bi).$$

d) Caracterul oxizilor de tipul E_2O_3: *anhidride acide* (N_2O_3, P_2O_3), *caracter amfoter* (As_2O_3, Sb_2O_3) și *caracter net bazic* (Bi_2O_3).

e) Comportarea derivaților halogenați de tipul EX_3 *față de apă;* astfel, PCl_3 este o *clorură acidă tipică, care hidrolizează complet*; la $AsCl_3$ *hidroliza este limitată*, iar la $SbCl_3$ și $BiCl_3$ ea este *parțială* datorită formării ionului antimonil $[Sb{=}O]^+$ sau bismutil $[Bi{=}O]^+$.

Azotul și fosforul au deci un caracter net nemetalic, arsenul și stibiul sînt elemente de trecere cu caracter semimetalic, iar *bismutul* are un *caracter metalic.*

Numărul de coordinaţie al azotului nu depăşeşte 4, la fosfor poate fi chiar 5, în pentahalogenuri sau 6 în PF_6^-, iar la stibiu şi bismut, chiar 6, în H $[Sb(OH)_6]$, $K_3[BiI_6]$, etc.

În grupă primul element, azotul şi ultimul element, bismutul prezintă proprietăţi diferite faţă de restul elementelor.

Astfel *chimia azotului* se deosebeşte de *chimia fosforului* şi a celorlalte elemente din grupă.

a) Azotul este un gaz cu moleculă biatomică, în timp ce fosforul şi celelalte elemente sînt substanţe solide, cu moleculă tetraatomică, exceptînd Bi, monoatomic; $E_{(N \equiv N)} = 226$ kcal/mol $>$ $E_{(P \equiv P)} = 125$ kcal/mol; $E_{(N-N)} =$ $= 36$ kcal/mol $< E_{(P-P)} = 50$ kcal/mol.

b) Oxizii azotului, N_2O_n, *sînt substanţe gazoase, puternic endoterme*, exceptînd N_2O_3 lichid, N_2O_5 solid, în timp ce oxizii fosforului P_2O_n sînt substanţe solide, puternic exoterme, cu structuri diferite de cele ale N_2O_n; $E_{(N-O)} = 39$ kcal/mol $< E_{(P-O)} = 88$ kcal/mol.

c) Oxidul şi dioxidul de azot au un număr impar de electroni (11 respectiv 17) şi sînt *paramagnetici*.

Oxizii fosforului sînt *diamagnetici*, iar acidul fosforic şi fosfaţii sînt tetraedrici (sp^3) şi diferiţi de HNO_3 şi azotaţi (sp^2).

e) Ionul NH_4^+ *are o stabilitate termică superioară* PH_4^+; $E_{(N-H)} = 93 >$ $> E_{(P-H)} = 78$ kcal/mol.

f) Azotul este tricoordinat şi manifestă o tendinţă accentuată de a forma compuşi nesaturaţi cu legături duble sau triple; în chimia azotului legăturile duble p_π-p_π sînt comune şi legăturile p_π-d_π rare, în timp ce în chimia fosforului predomină legăturile simple σ, legăturile duble p_π-p_π sînt necunoscute, iar cele d_π-p_π, deşi slabe, sînt destul de importante. În acelaşi timp azotul este tricoordinat sau cel mult tetracoordinat (NH_4^+, NR_4^+), nu formează legături extinse, în timp ce fosforul formează, pe lîngă compuşi tricovalenţi (PX_3, PH_3), tetracovalenţi, PH_4^+, PR_4^+, oxoacizi şi legături extinse în compuşii penta sau hexacovalenţi PX_5, $P(OR)_5$, $[PX_6]^-$, $[P(OR)_6]^-$,

Ultimul element din grupă, Bi are caracter net metalic, moleculă monoatomică, formează compuşi caracteristici cu cationul Bi^{3+} şi compuşi cu *NC* maxim, 6.

16.2. AZOTUL, Z = 7; N = 14,0067

16.2.1. STRUCTURA MOLECULEI

Molecula azotului (3.2.4) cu $d_{(N-N)} = 1,09$ Å, *hibridizare sp* este foarte *stabilă*, cu o energie de disociere, $\Delta H = 225,8$ kcal/mol, faţă de 117,2 la O_2, 102,72 la H_2 şi 57,08 la Cl_2. Este *diamagnetică* şi ar trebui să se realizeze printr-o legătură σ şi două legături π, perpendiculare pe legătura σ, analoage legăturilor triple izoelectronice ca $X-C \equiv C-X$, $:\overset{(-)}{C} \equiv \overset{(+)}{O}:$ $X-C \equiv N$ şi $X-N \equiv C:$, deosebit de reactive.

Inerţia mare a azotului molecular, imediat inferioară gazelor rare, la temperatura ordinară, este atribuită existenţei perechii de electroni nepar-

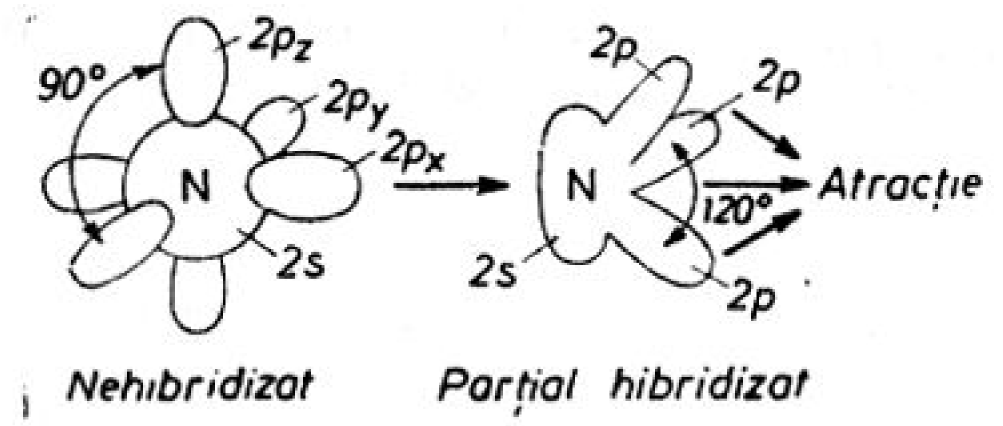


Fig. 16.1. Structura atomului de azot.

ticipanți 2s, la azot. Astfel *OA* 2*p* de la un atom de azot, sub influența atracției exercitată de către celălalt nucleu din moleculă, își prelungește extremitățile spre centrul de atracție, concomitent cu o deplasare în sens contrar a *OA* 2s (fig. 16.1).

Respingerea reciprocă a electronilor din cei 3 *OA* este minimă atunci cînd ei se găsesc la 120° unul de altul, iar respingerea minimă a electronilor din *OA* 2*s* și 2*p* are loc atunci cînd *OA* 2*s* suferă o mică deplasare către o extremitate, iar cei 2*p* către mijlocul moleculei.

Orbitalii astfel hibridizați se întrepătrund pe o suprafață mare, iar cele două nuclee atrag puternic electronii celuilalt atom. Cele trei legături realizate sînt echivalente între ele, nediferențiate în σ și π, cu caracter accentuat σ, deci lipsite de reactivitate sau cu reactivitate redusă la temperatura normală.

Molecula de azot este izoelectronică (14 *e*) cu molecula oxidului de carbon și cu ionul CN^-; $:N \equiv N:$, $:\overset{(-)}{C} \equiv \overset{(+)}{O}:$, $:C \equiv N:^-$

16.2.2. PROPRIETĂȚI CHIMICE

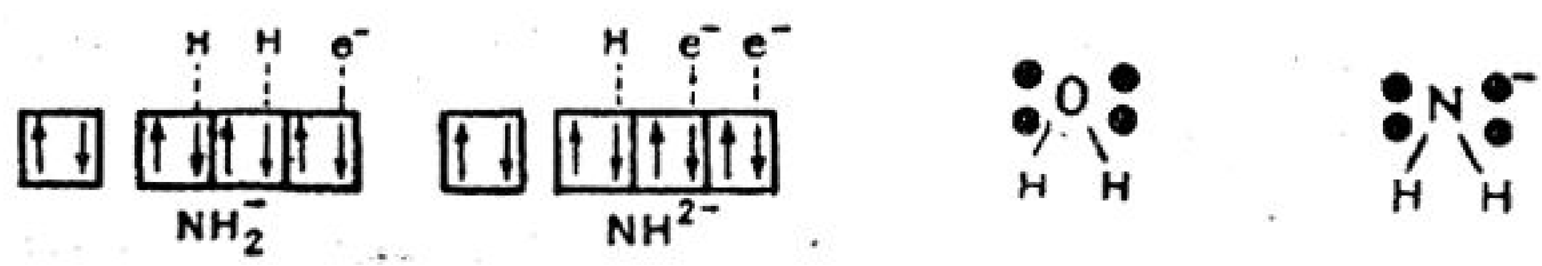
Atomul de azot cu configurație electronică exterioară: $2s^2\ 2p^3$ își poate completa octetul prin ionizare și prin formare de legături covalente.

1. *Ionizarea* azotului poate avea loc prin:

— *Cîștigarea a 3 electroni* cu formarea ionului *nitrură (azotură)* $:\ddot{\underset{..}{N}}:^{3-}$, întîlnit în nitrurile metalelor alcaline M_3^IN, compuși ionici, stabili numai în stare solidă, în soluție hidrolizează ușor:

$$M_3^IN + 3H_2O \rightarrow NH_3 + 3MOH$$

— *Acceptarea a doi sau a unui electron* cu formarea de legături bicentrice (2*c*—2*e*) în ionii *amidură*, NH_2^-, respectiv *imidură*, NH^{2-},



În ionul NH_2^-, azotul este izoelectronic cu oxigenul și formează legături angulare ca și acesta. De altfel ionii NH_2^-, NH^{2-}, OH^- și F^- sînt izoelectronici și au volume comparabile.

— *Cedarea unui electron* cu formare de legături bicentrice (2*c*—2*e*) în ionul $[\cdot\dot{\underset{\cdot}{N}}\cdot]^+$ întîlnit în NH_4^+, NR_4^+, $N_2H_5^+$, rezultat dintr-o reacție de protonare la care participă perechea de electroni neparticipanți a atomului de azot. În acești compuși azotul are *NO* = +1 și conține 4 electroni necuplați în orbitali hibrizi sp^3, analogi CH_4^-, BH_4^-. De altfel compușii azotului

din seria NH_4^+, NH_3, NH_2^-, NH^{2-}, N^{3-} sînt izoelectronici, ultimii trei întîlnindu-se numai în cazul metalelor puternic electropozitive.

2. *Formare de legături covalente.*

a) Legături covalente simple (bicentrice, $2c-2e$) cu atomul de azot tricoordinat cu o pereche de electroni neparticipanţi în (NH_3, NX_3, H_2N-NH_2, H_2N-OH) etc. sau tetracoordinat în NH_4^+, R_4N^+, aminooxizi $\overset{(+)}{R_3N} \rightarrow \overset{(-)}{O}$, aducţi *acizi* şi *baze* Lewis, $\overset{(+)}{R_3N} \rightarrow \overset{(-)}{BF_3}$, cu 4 legături σ, dintre care 3 legături bicentrice ($2c-2e$) şi o legătură coordinativă, cu hibridizare sp^3; în aminooxizi şi aducţi *acizi-baze* Lewis, legăturile prezintă o polaritate însemnată.

b) Legături covalente multiple cu sau fără electroni neparticipanţi în: $:N\equiv N:$, $-C\equiv N:^-$, $:N\equiv \dot{O}:$, compuşi liniari cu hibridizare sp, NO_2^-, NO_3^-, $R-NO_2$, cu hibridizare sp^2 cu sau fără o pereche de electroni neparticipanţi, cu structuri neliniare; în cazul unora (oxime, azobenzen etc.) se întîlnesc izomeri *cis* şi *trans*.

c) Legături covalente cu octet incomplet în NO şi NO_2 (16.4.1) nitroxizi $(H_3C)_3$ / $(H_3C)_3$ $\dot{N}=O:$, cu atomul de azot înconjurat de 7 sau 9 electroni.

d) Catenarea azotului. Atomii de azot, la fel ca cei de carbon, siliciu, bor şi sulf, dar într-o măsură mai mică, se unesc unii cu alţii şi formează catene. Din valorile energiei de legătură a compuşilor nemetalelor cap de grupă: H_3C-CH_3, H_2N-NH_2, $HO-OH$, $F-F$ adică 83,1; 38,4; 33,2 şi 36,6 kcal/mol, se observă diferenţe mari între $E_{(C-C)}$ şi $E_{(N-N)}$; ele se datoresc efectelor de respingere a perechii de electroni necuplaţi de la atomii de azot. Tăria legăturii N—N şi O—O scade cu creşterea electronegativităţii, datorită respingerii mai puternice a perechilor de electroni neparticipanţi.

Ca exemple tipice de compuşi catenaţi ai azotului se amintesc: compuşii liniari de tipul $R_2N-N=NR_2$, $R_2N-N=N-NR_2$, $RN=N-NR-NR_2$, $RN=N-NR-N=NR$, $RN=N-NR-N=N-NR-N=NR$, în care R este un radical organic şi parţial hidrogenul sau compuşi ciclici cu stabilitate superioară.

e) Formare de legături de hidrogen. Azotul cu electronegativitatea 3,0, inferioară numai fluorului (4,0) şi oxigenului (3,5), egală cu cea a clorului, poate forma legături de hidrogen în care atomul de azot poate funcţiona ca donor de proton $N-H---X$ sau acceptor de proton $>N---H-X$.

f) Reacţia azotului cu nemetale, hidrogen, metale şi substanţe compuse. Din cauza inerţiei mari a azotului molecular (16.2.1) reacţiile N_2 necesită o energie de activare mare, adică temperaturi înalte sau catalizatori specifici foarte activi. Compuşii azotului sînt în mare măsură endotermi şi tind să se descompună în elemente. La temperatură normală şi presiune atmosferică, N_2 reacţionează numai cu litiul metalic formînd Li_3N şi cu unele combinaţii complexe ale Ru, Ti, Co, care prin hidroliză pun în libertate NH_3. Prin ridicarea temperaturii creşte reactivitatea chimică a N_2, care

reacţionează, în condiţii anumite de temperatură, presiune şi catalizatori cu unele nemetale, metale şi substanţe compuse.

1) *Cu nemetale.* Azotul reacţionează cu oxigenul şi carbonul, la temperatura arcului electric, formînd oxidul de azot, NO, respectiv cianogenul, $(CN)_2$, iar la 1000 °C cu siliciul şi borul formînd nitrurile respective, Si_3N_4, BN; substanţe solide, cristalizate, greu fuzibile.

Cu halogenii şi cu sulful, azotul reacţionează numai indirect.

Cu hidrogenul formează la 500—550 °C, 200—350 at., în prezenţa oxizilor de fier activaţi cu promotori, amoniacul (16.3.1).

2) *Cu metale alcaline şi alcalino-pămîntoase* formează la încălzire la 100—300 °C *nitruri* de tipul M^I_3N, $M^{II}_3N_2$, iar cu metalele din grupele III şi IV numai la 300—700 °C, în prezenţă de catalizatori. Formarea Li_3N (*pt* 895 °C) are loc chiar în condiţii normale de temperatură şi presiune.

3) *Cu substanţe compuse.* Azotul molecular reacţionează în anumite condiţii de temperatură (800—1400 °C) şi în prezenţa catalizatorilor cu oxizi sau carbonaţi în prezenţa carbonului sau cu carburi metalice, formînd, în funcţie de natura metalului *cianuri* (metalele alcaline), *cianamide* (metalele alcalino-pămîntoase) sau *nitruri* (Al) conform reacţiilor generale:

$$K_2CO_3 + N_2 + 4C \rightarrow 2KCN + 3CO;\quad CaCO_3 + N_2 + 3C \rightarrow Ca{=}N-C{\equiv}N + 3CO$$

$$Al_2O_3 + N_2 + 3C \rightarrow 2AlN + 3CO;\quad Al_4C_3 + 2N_2 \rightarrow 4AlN + 3C$$

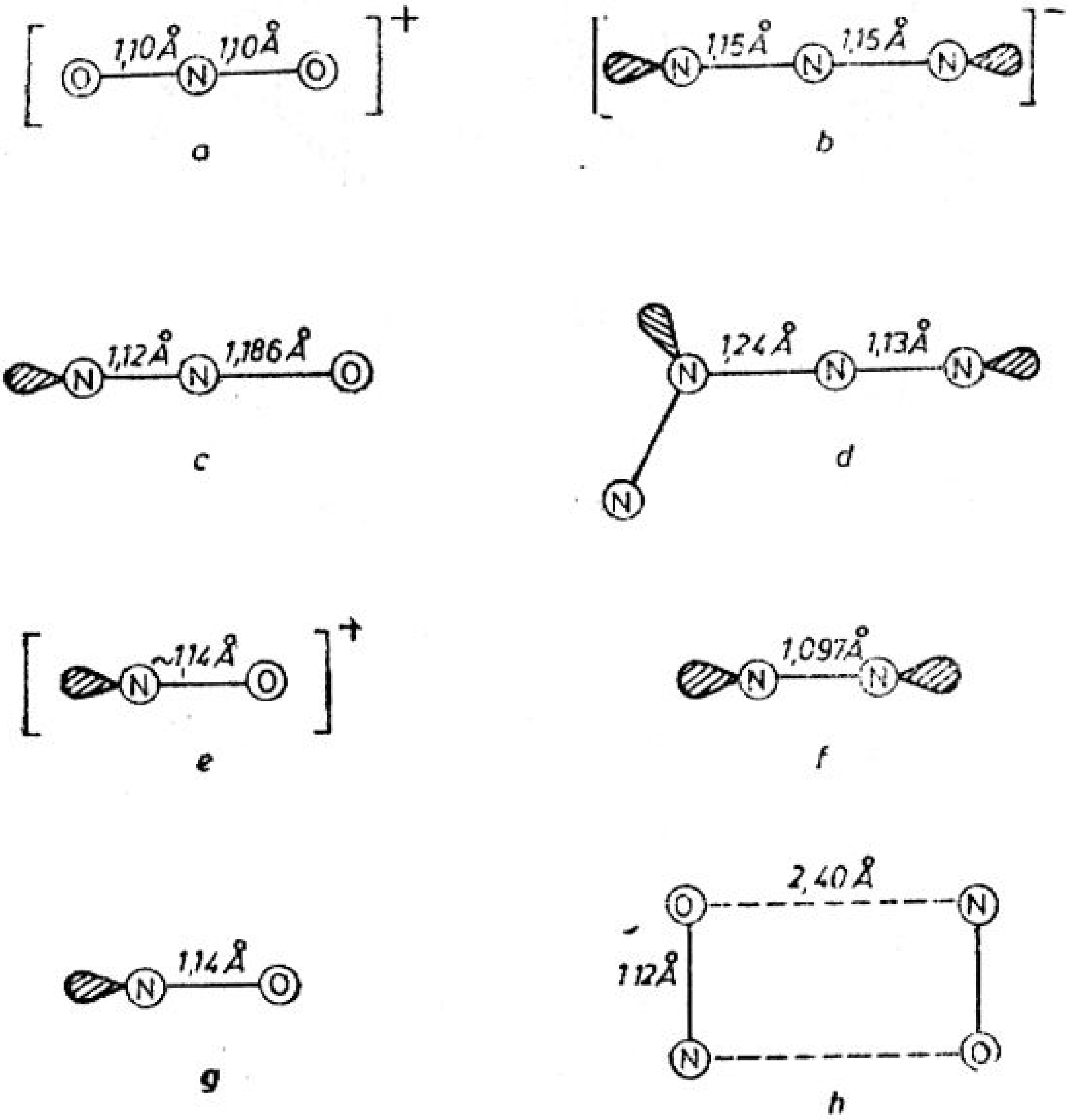
4) *Ligand în chimia coordinativă* deoarece N_2 dispune de cîte o pereche de electroni neparticipanţi la fiecare atom, formează combinaţii complexe cu metalele tranziţionale aşezate în sistemul periodic în regiunea de limită între acceptorii de clasă *a* şi *b*.

Tipurile de hibridizări în chimia azotului sînt indicate în tabelul 16.2 şi figura 16.2.

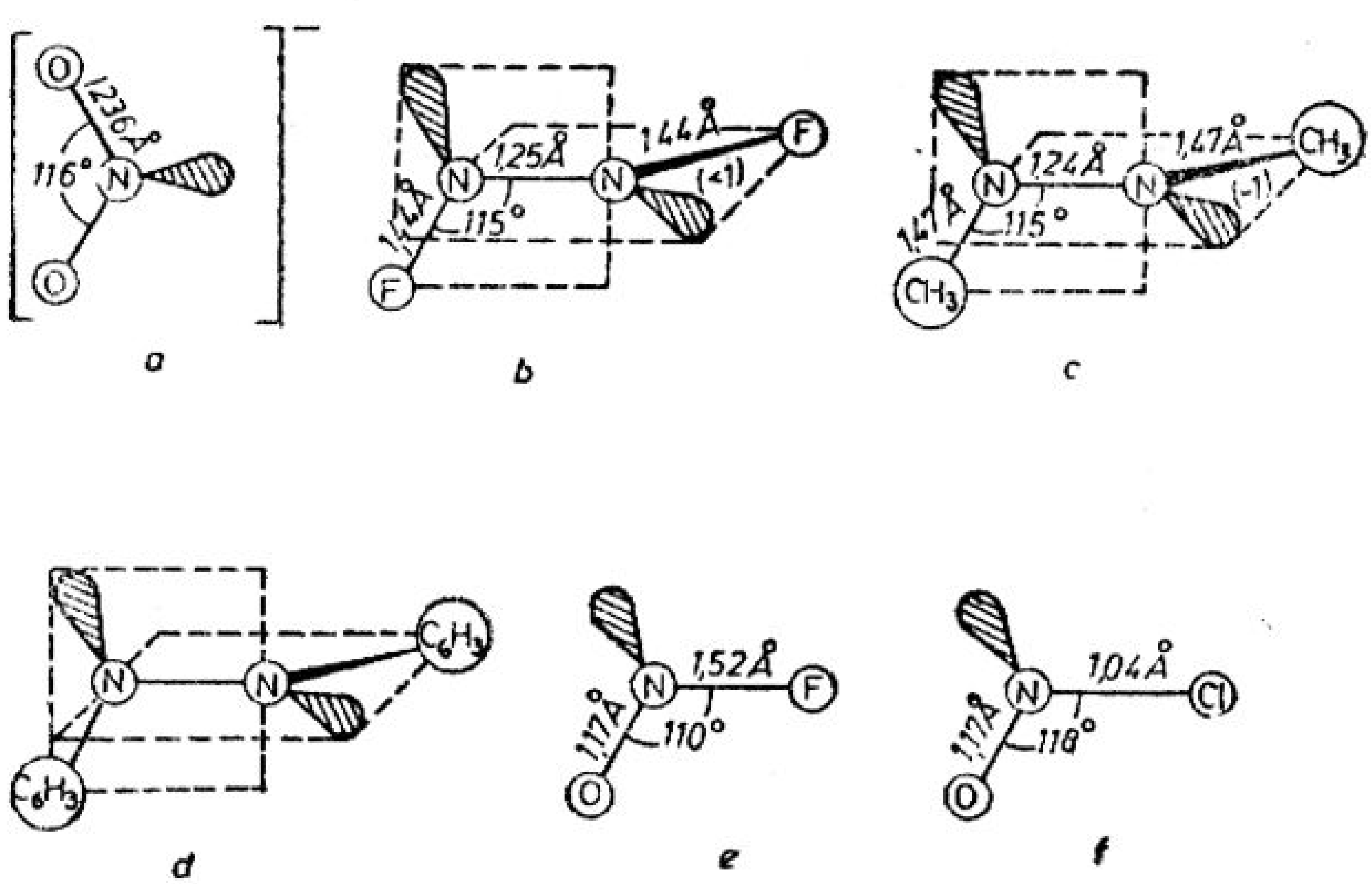
Tabelul 16.2

Tipuri de hibridizări în chimia azotului

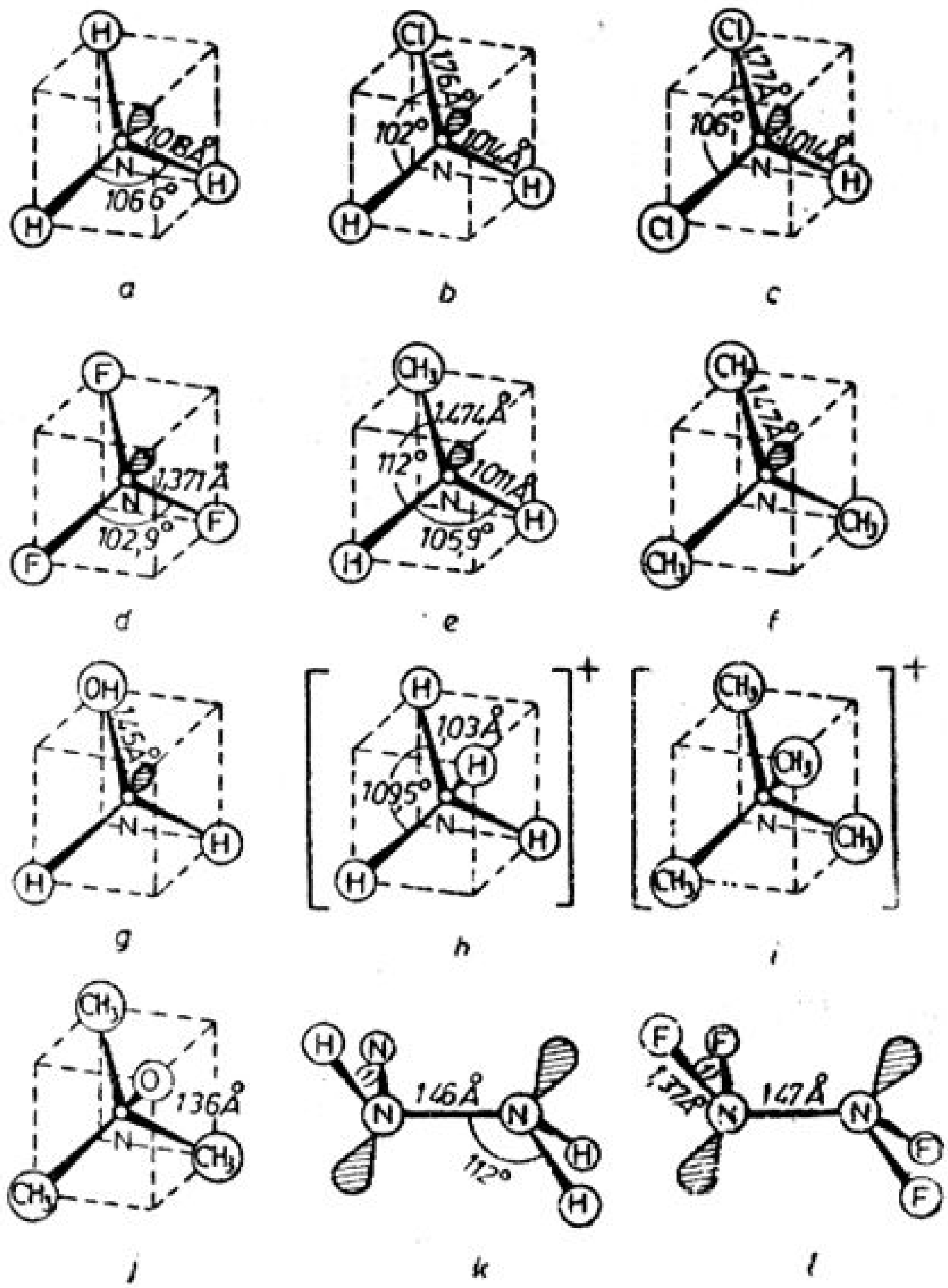
Numărul legăturilor formate	*Perechi de electroni neparticipanţi*	*Hibridizare*	*Structură spaţială (forma moleculei)*	*Exemple*
4 0	0	sp^3	Tetraedrică	NH_4^+, NR_4^+, $\overset{(+)}{M_3N} \rightarrow \overset{(-)}{\ddot{O}}:$
3 0	1	sp^3	Piramidală	$:NH_3$, $:NM_3$, $:NX_3$
2 0	2	sp^3	Unghiulară	NH_2^-
3 1	0	sp^2	Trigonal-planară	$Cl-\overset{(+)}{N}(=\ddot{O}:)\rightarrow\overset{(-)}{\ddot{O}}:$; $H-O-\overset{(+)}{N}(=\ddot{O}:)\rightarrow\overset{(-)}{\ddot{O}}:$
2 1	1	sp^2	Unghiulară	$Cl-\ddot{N}=\ddot{O}:$
2 2	0	sp	Liniară	$:\ddot{O}=\dot{N}=\ddot{O}:$; $H-\ddot{N}=\overset{(+)}{N}=\overset{(-)}{\ddot{N}}:$



1 Hibridizare sp



2 Hibridizare sp^2



3. *Hibridizare* sp^3

Fig. 16.2. Tipuri de hibridizări în chimia azotului:

1 – ***Hibridizare*** *sp*: *a* — ionul nitroniu; *b* — ionul azidă; *c* — protoxidul de azot; *d* — acidul azothidric; *e* — ionul de nitrozoniu; *f* — molecula de azot; *g* — oxidul de azot (II), *h* — oxidul de azot (II) (dimer);
2. ***Hibridizare*** sp^2: *a* — ionul nitrit; *b* — difluoro-diazina; *c* — azo-metanul; *d* — azo-benzenul; *e* — fluorura de nitrozil; *f* — clorura de nitrozil.
3. ***Hibridizare*** sp^3: *a* — amoniac; *b* — cloramina; *c* — diclorimina; *d* — trifluorura de azot; *e* — metilamină; — trimetil amină; *g* — hidroxilamină; *h* — ionul amoniu; *i* — ionul tetrametil amoniu; *j* — trimetil-amin-oxidul; *k* — hidrazina; *l* — tetrafluor hidrazina.

16.3. COMBINAȚIILE AZOTULUI CU HIDROGENUL

Azotul formează cu hidrogenul: amoniacul NH_3, hidrazina H_2N-NH_2, hidroxilamina NH_2OH și acidul azothidric HN_3, cu $NO = -3, -2$ respectiv -1.

16.3.1. AMONIACUL, NH_3

16.3.1.1. PREPARARE

1. *Sinteza directă din elemente.* Obținerea industrială a amoniacului prin sinteză directă din elemente cuprinde, indiferent de procedeul utilizat, următoarele faze:

a) *prepararea* gazului de sinteză;

b) purificarea gazului de sinteză;

c) sinteza amoniacului;

d) separarea NH_3 de amestecul de gaze nereacţionate.

a) Prepararea gazului de sinteză se reduce la obţinerea hidrogenului, deoarece azotul este preluat din aer. În acest scop ca materie primă se utilizează hidrocarburi gazoase sau lichide, gaze de cocserii, rafinării şi alte gaze bogate în hidrogen. Ele sînt supuse desulfurării pînă la un conţinut de 5 mg S/N m^3 şi conversiei neoxidative sau oxidative cu vapori de apă sau cu oxigen, amestec aer-oxigen şi vapori de apă, în prezenţă de catalizatori de nichel cu adaosuri de Al_2O_3 şi MgO la 750—1000 °C, respectiv 950—1150 °C (conversie oxidativă).

$$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2;\quad \Delta H = -48{,}9 \text{ kcal/mol},$$

$$CH_4 + 2H_2O \rightleftarrows CO_2 + 4H_2;\quad \Delta H = -36{,}5 \text{ kcal/mol}.$$

Amestecul de gaze obţinut, bogat în CO este transformat în CO_2 cu ajutorul vaporilor de apă la 400—450 °C în prezenţa catalizatorilor de Fe-Cr.

b) Purificarea gazelor de sinteză urmăreşte eliminarea CO rezidual şi a CO_2 din gaze după conversie. Oxidul de carbon se elimină prin spălare cu o soluţie amoniacală de formiat (acetat) de cupru (I), la un conţinut de circa 3% CO, cu ajutorul azotului lichid, sau prin metanizare, la un conţinut de circa 0,6% CO. În primul rînd are loc formarea complexului $[Cu(NH_3)_3CO]^+$ puţin stabil; spălarea în contracurent cu azot lichid a amestecului de gaze este însoţită de condensarea şi solubilizarea în azot lichid a compuşilor greu solubili CO, CO_2 CH_4, introducîndu-se concomitent în amestec, azotul necesar sintezei.

Metanizarea constă în transformarea CO şi CO_2 din amestecul gazului brut în metan, conform reacţiilor, utilizînd catalizatori pe bază de fier activat:

$$CO + 3H_2 \rightleftarrows CH_4 + H_2O;\quad CO_2 + 4H_2 \rightleftarrows CH_4 + 2H_2O$$

Eliminarea CO_2 are loc prin spălarea cu apă sub presiune de 25 at la 12 °C, cu monoetanolamină care se recicleză, cu soluţii de K_2CO_3 activată cu As_2O_3, cînd se formează $KHCO_3$ sau prin absorbţie în carbonat de propilenă. Cea mai utilizată variantă este absorbţia în soluţii activate de K_2CO_3.

c) Sinteza propriu-zisă are loc conform reacţiei reversibile:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3;\quad \Delta H = -11{,}05 \text{ kcal/mol}.$$

Se lucrează la temperaturi de 500—550 °C, *presiuni joase* 90—150 at, *medii* 200—350 at sau *înalte* 600—1000 at, în prezenţa Fe_3O_4 catalizatori, în prezenţă de promotori (Al_2O_3, K_2O, CaO, MgO) şi o viteză de trecere a amestecului de N_2 şi H_2 peste catalizator de 20 000—50 000 mc/h/mc catalizator, cu raportul reactanţilor H_2/N 2,5/1 şi capacitatea instalaţiei 1 500—3 000 t/zi NH_3.

d) Separarea amoniacului de amestecul de N_2 şi H_2 nereacţionat, care este reciclat după completarea la raportul optim sintezei 1 : 3, se face prin lichefierea NH_3.

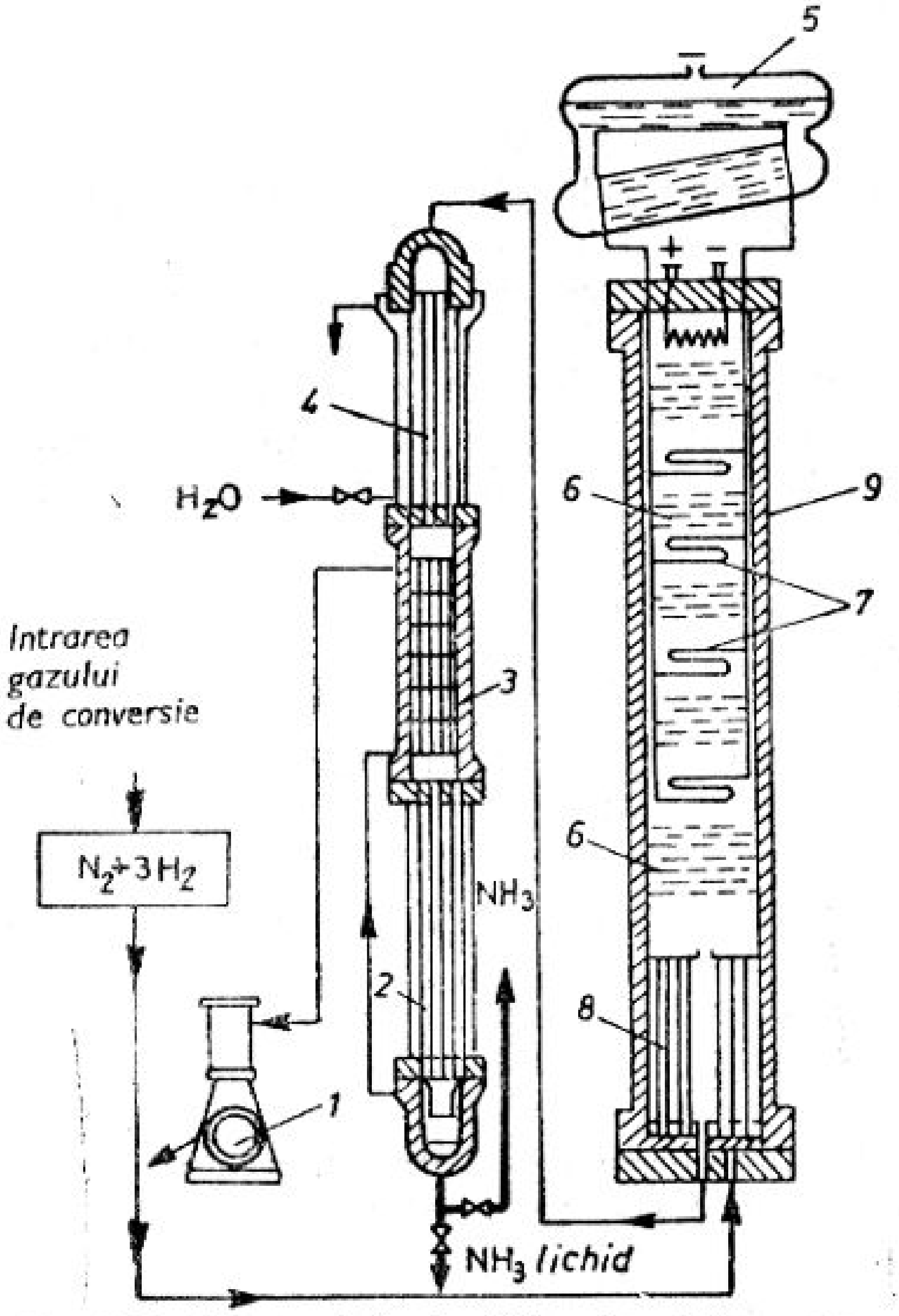


Fig. 16.3. Schema tehnologică pentru sinteza amoniacului (după procedeul F a u s e r-M o n t e c a t i n i) :

1 — pompă de circulație ; *2* — răcitor cu amoniac ; *3, 8* — schimbător de căldură ; *4* — răcitor de apă ; *5* — cazan de abur ; *6* — coloană catalizator ; *7* — serpentine de răcire ; *9* — coloană de sinteză.

În figura 16.3 se poate urmări schema tehnologică pentru sinteza amoniacului.

În țara noastră, sinteza amoniacului se realizează la presiuni de circa 300 at. la combinatele chimice din Făgăraș, Victoria, Piatra Neamț, Craiova, Tg. Mureș, Slobozia și Arad și de 450 at la Turnu Măgurele.

2. *Din săruri de amoniu.* În laborator amoniacul se obține prin deplasarea lui din săruri de amoniu la tratare cu baze tari.

16.3.1.2. PROPRIETĂȚI FIZICE ȘI STRUCTURĂ

1. Amoniacul este un *gaz incolor*, cu miros *puternic înecăcios*, cu principalele constante fizice indicate în tabelul 16.3.

2. *Lichefiat* este un *solvent ionizant* analog apei :

$$2NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + NH_2^-$$

Metalele alcaline, Ca, Sr, Ba se dizolvă în amoniac lichid formînd soluții colorate în albastru

Tabelul 16.3

Hidruri de tipul EH_3 la elementele din grupa V

	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3
Stare de agregare			Gaze		
Culoare			Incolore		
pf, °C	−33,4	−87,76	− 62,48	−17,00	+16,8
pt, °C	−77,7	−132,5	−113,5	−88,0	—
d(lichid)la *pf*	0,681	0,765	1,621	2,204	—
d(E−H), Å	1,008	1,4206	1,519	1,707	
<(HEH), (grade)	107,3	93,5	91,83	91,30	—
Căldura de formare, kcal/mol	−11,05	2,21	−43,6	−86,8	
Solubilitatea în apă la 0 °C, volume	1,300	0,19	0,20	0,20	
Bazicitatea	———	———	Scade	———	——→
Stabilitatea termică	———	———	Scade	———	——→
Caracterul reducător	———	———	Crește	———	——→

închis, puternic reducătoare, care conduc curentul electric, deoarece conţin, în echilibru, ioni metalici şi electroni solvataţi:

$$M \rightleftarrows (M+e^-)\ am \rightleftarrows M^+_{am} + e^-_{am} \rightleftarrows 1/2\,(e^-)_2\ am$$

Pereche ion-electron *Paramagnetic* *Diamagnetic*

3. Amoniacul este foarte *uşor solubil în apă*. La dizolvarea amoniacului în apă se stabilesc următoarele echilibre

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-; \quad K_b = 1{,}81 \cdot 10^{-5}$$

O soluţie apoasă de amoniac 1,0 N este numai 0,0042 N în ioni NH_4^+ şi HO^- ceea ce înseamnă că din totalul moleculelor de amoniac dizolvate fizic, numai 0,42% au reacţionat chimic cu apa formînd ionii NH_4^+ şi HO^-. Concentraţia redusă a acestora în soluţia amoniacului în apă explică caracterul de bază al soluţiei.

La temperaturi joase s-au izolat hidraţii: $NH_3 \cdot H_2O$ (*pt*—79°C) şi $2NH_3 \cdot H_2O$ (*pt*—78,9°C) în care NH_3 este legat de apă prin legături de hidrogen:

$$H_3N \ldots\ldots H{-}O{\diagup}^{H} \quad \text{cu distanţa OH} \ldots N\ (2{,}78\ \text{Å}) \text{ şi } O \ldots H{-}N\ (3{,}21-3{,}29\ \text{Å}).$$

16.3.1.3. PROPRIETĂŢI CHIMICE

1. *Caracter reducător.* Azotul în amoniac are *NO* —3 şi poate fi oxidat la *NO* superioare de către O_2, O_3, X_2, oxizi metalici etc.

$$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O; \quad 4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{Pt-Rh} 4NO + 6H_2O$$

$$2NH_3 + 3O_2O \rightarrow NH_4NO_2 + 3O_2 + H_2O; \quad 8NH_3 + 3Cl_2 \rightarrow N_2 + 6NH_4Cl$$

2. *Caracter acido-bazic.* Amoniacul dispune de o pereche de electroni neparticipanţi şi poate manifesta caracter bazic faţă de ionul de hidrogen sau faţă de molecule deficitare în electroni (*acizi* L e w i s), sau caracter acid, cedînd protoni, faţă de metale puternic electropozitive formînd amiduri NH_2^-, imiduri NH^{2-} sau nitruri (azoturi) N^{3-}.

3. *Ligand în chimia coordinativă.* Existenţa unei perechi de electroni neparticipanţi la atomul de azot din molecula amoniacului îi conferă caracter de ligand, în chimia coordinativă (10.1.1).

16.3.2. SĂRURI DE AMONIU

Ionul NH_4^+, hibridizare sp^3, configuraţie spaţială tetraedrică, cu raza de 1,48 Å este asemănător cu ionii K^+ şi Rb^+, $r_{K^+} = 1{,}33$ Å şi $r_{Rb^+} = 1{,}48$ Å, sărurile respective fiind izomorfe. Spre deosebire de sărurile metalelor alcaline, stabile, cele de amoniu disociază uşor la încălzire. Produsul obţinut depinde de natura anionului prezent; cele cu anioni neoxidanţi formează NH_3 şi acidul de la care au provenit, spre deosebire de cele cu anioni oxidanţi care formează N_2 sau N_2O.

$$NH_4H_2PO_4 \rightleftarrows NH_3 + H_2O + HPO_3; \quad NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$$

$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O; \quad (NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow N_2 + Cr_2O_3 + 4H_2O$$

În soluție apoasă sărurile de amoniu ale acizilor tari hidrolizează și au o reacție acidă, iar cele ale acizilor slabi o reacție neutră, slab acidă sau slab bazică în funcție de tăria acidului slab respectiv. Sărurile de amoniu sînt incolore, solubile exceptînd:

$(NH_4)_2[PtX_6]$; $(NH_4)_3[Co(NO_2)_6]$, $NH_4[B(C_6H_5)_4]$, NH_4ClO_4 și bitartratul de potasiu și de amoniu.

Prin înlocuirea atomilor de hidrogen din ionul NH_4^+ cu radicali organici se obține cationul R_4N^+ (tetraalchilamoniu); $R_4N(OH)$ este o bază tare, iar sărurile respective cu acizi tari nu hidrolizează.

16.3.3. HIDRAZINA, $H_2N{-}NH_2$

Lichid incolor, cu miros de amoniac $\mu = 1{,}84$ D și $\varepsilon = 53$, este o dibază cu $K_{b_1} = 8{,}5 \cdot 10^{-7}$ și $K_{b_2} = 8{,}9 \cdot 10^{-16}$; funcționează ca ligand didentat în combinații complexe $[Zn(N_2H_4)Cl_2]$ și are un caracter oxido-reducător.

Ca dibază formează ionul *hidraziniu*, $H_2N{-}\overset{+}{N}H_3 = N_2H_5^+$ și *dihidraziniu* $H_3\overset{+}{N}{-}\overset{+}{N}H_3 = N_2H_6^{2+}$, primul stabil în apă; sărurile $N_2H_6^{2+}$, hidrolizează ușor. *Are un caracter oxido-reducător*, predominînd caracterul reducător deoarece poate reacționa conform schemelor:

$$H_2\overset{2-}{N}{-}\overset{2-}{N}H_2 - 4e^- + 4HO^- \rightarrow N_2 + 4H_2O\ (pH > 7),\ E_0 = -1{,}16\ V \quad (16.1)\ \textit{(caracter reducător)}$$

$$H_2\overset{2-}{N} - \overset{2-}{N}H_2 - 4e^- \rightarrow N_2 + 4H^+\ (pH < 7) \quad (16.2)$$

$$H_2\overset{2-}{N} - \overset{2-}{N}H_2 + 2e^- + 2H_2O \rightarrow 2NH_3 + 2HO^-\ (pH > 7)\ \textit{(caracter oxidant)}.$$

De exemplu:

$$5H_2N - NH_2 + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 \rightarrow 5N_2 + 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 16H_2O$$

$$H_2N - NH_2 + SnCl_2 + 2HCl \rightarrow 2NH_3 + SnCl_4$$

16.3.4. HIDROXILAMINA, NH_2OH

Este o substanță solidă, *pt* 33°C puțin stabilă ca atare, mai stabilă sub formă de săruri și în soluție apoasă. Din punct de vedere chimic are caracter de monobază, cu $K_b = 6{,}6 \cdot 10^{-9}$, de ligand în combinații complexe $[Co(NH_2OH)_6]^{3+}$ și caracter oxido-reducător, inferior hidrazinei. Are $NO = -1$ și poate trece prin cedare de electroni la *NO* superioare *(caracter reducător)*, iar prin acceptare de electroni la *NO* inferioare *(caracter oxidant)*, de exemplu:

$$2NH_2OH + CuSO_4 \rightarrow N_2 + Cu + H_2SO_4;\quad NH_2OH + SnCl_2 + 2HCl \rightarrow NH_3 +$$

$$+ SnCl_4 + H_2O$$

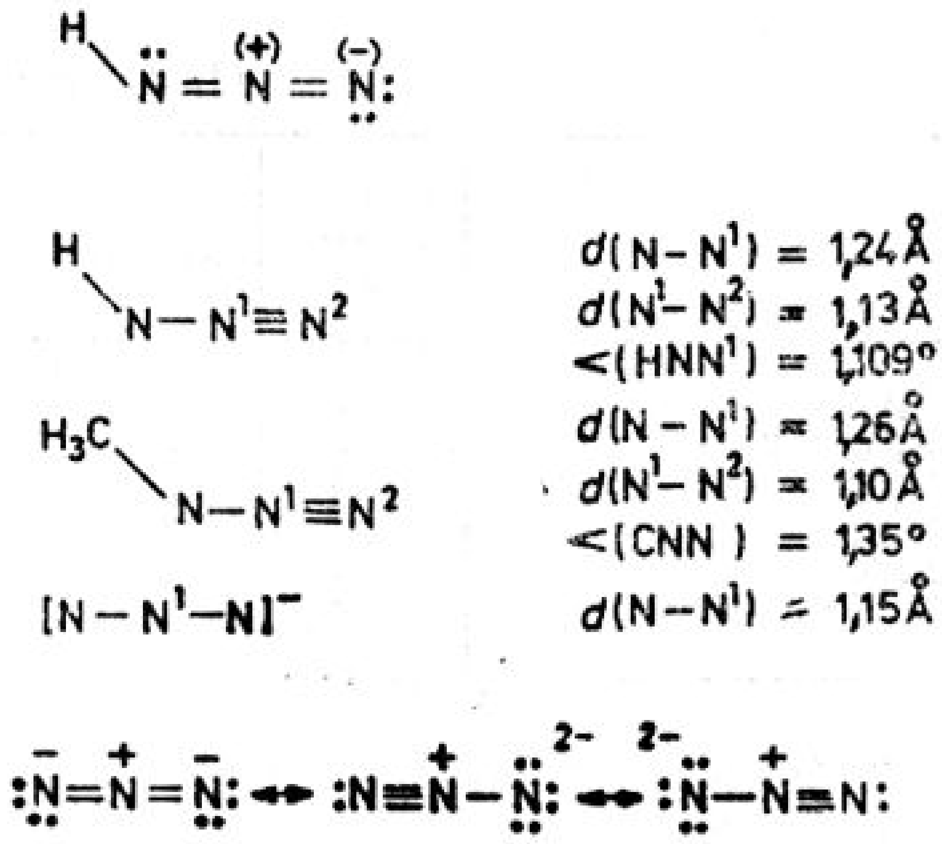


Fig. 16.4. Structuri limită ale moleculei HN_3 și a anionului N_3^-.

16.3.5. ACIDUL AZOTHIDRIC, HN_3, AZIDE M^IN_3

HN_3 este un lichid incolor ($pt = -85\,°C$, pf 37 °C), puțin stabil, care se descompune cu explozie în elementele componente, $\Delta H = 126$ kcal/mol. În soluție apoasă este mai stabil, are caracter de acid monoprotic slab, $K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ și caracter oxido-reducător, predominînd caracterul reducător; are $NO = -1$ și poate trece la NO superioare *(caracter reducător)* sau inferioare *(caracter oxidant)*. De exemplu:

$$10HN_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 15N_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

$$HN_3 + 6CrSO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow H_2N - NH_2 + NH_3 + 3Cr_2(SO_4)_3$$

Azidele sînt solubile în apă, exceptînd HgN_3, $Hg(N_3)_2$, $Pb(N_3)_2$ cele ale metalelor grele au caracter covalent accentuat și explodează la încălzire. Ionul N_3^- are o comportare analoagă pseudohalogenilor și poate funcționa ca ligand în combinații complexe ale metalelor tranziționale. Structura azidelor este indicată în figura 16.4.

16.4. COMBINAȚIILE AZOTULUI CU OXIGENUL

16.4.1. OXIZII AZOTULUI

Azotul formează cu oxigenul oxizi de tipul $N_2O_n (n = 1-5)$ și un peroxid N_2O_6 (tabelul 16.4).

1. *Se pot obține prin:*

a) reducerea HNO_3 *cu nemetale* S, P, C, B, metale, sau alți agenți reducători; în cazul obținerii N_2O_3, ca reducător se utilizează As_2O_3;

b) descompunerea termică a azotaților metalelor grele pentru NO și NO_2;

c) descompunerea termică a NH_4NO_3 pentru N_2O;

d) deshidratarea HNO_3 cu P_4O_{10} pentru N_2O_5;

e) oxidarea oxizilor inferiori pentru obținerea celor superiori;

f) sinteză directă din elemente, la temperatura arcului electric, în cazul NO.

Tabelul 16.4

Oxizii azotului

Oxid	Număr de oxidare	Stare de agregare	Culoare	pt, °C	pf, °C	ΔH, kcal/mol
N_2O	+1	Gaz	Incolor	− 90,8	−88,5	+19,6
$N_2O_2 \rightleftarrows 2NO$	+2	Gaz	Incolor	−163,6	−152	+21,6
N_2O_3	+3	Lichid	Albastru	−111	2	+20,0
$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$	+4	Gaz	Roşiatic	− 13	22	+ 8,03
N_2O_5	+5	Solid	Incolor	+ 41	32,5	−10,0
$N_2O_6 \leftrightarrows 2NO_3$	+5	Solid	Incolor		− 25	—

2. *Oxizii azotului* sînt substanţe *covalente, gazoase,* exceptînd N_2O_3, *lichid,* şi N_2O_5, *solid incolore,* exceptînd N_2O_3, *colorat în albastru* şi NO_2 în *roşu-brun, diamagnetice,* exceptînd NO şi NO_2, *paramagnetice,* deoarece conţin un număr impar de electroni $5 + 6 = 11$ şi $5 + 2 \cdot 6 = 17$, şi au caracter de radicali liberi; prin cedarea electronului impar formează ionul *nitrozoniu,* NO^+, respectiv *nitroniu,* NO_2^+.

3. Deşi *compuşi puternic endotermi,* N_2O şi NO sînt stabili pînă la la 700°C, respectiv 800°C, în timp ce N_2O_3 este descompus, chiar la 25°C într-o proporţie de 90% într-un amestec de NO şi NO_2. În aer N_2O_5 se colorează în brun datorită disocierii sale ireversibile în NO_2 şi oxigen; disocierea termică a NO_2 începe la 150°C şi este totală la 600°C.

4. În *stare solidă* NO este complet *dimerizat* (fig. 16.5), iar în stare lichidă parţial (dispare paramagnetismul). În mod analog NO_2 în *stare solidă* se găseşte numai *dimerizat,* N_2O_4, *incolor, diamagnetic*; în *stare lichidă* este *parţial disociat,* colorat de la *galben pal* (0,01% NO_2) *la roşu brun* (0,1% NO_2), iar în stare de *vapori,* la 100°C, conţine 90% NO_2 şi 10% N_2O_4, fiind *complet disociat* în NO_2, la 140°C.

Ca *dimer* NO_2 există în *trei forme izomere,* dintre care forma *planară* $O_2N{-}NO_2$ are o stabilitate superioară celei *neplanare,* $ONONO_2$.

Pentoxidul de azot, N_2O_5, în *stare solidă* are o structură *ionică,* $NO_2^+NO_3^-$, în stare *gazoasă* fiind un *compus covalent.*

5. În *stare lichidă* NO_2 are o *conductibilitate mică* datorită ionizării reduse în NO^+ şi NO_3^-, care este favorizată de prezenţa solvenţilor ionizanţi.

6. *Trioxidul şi pentoxidul de azot sînt anhidride* ale acidului azotos, HNO_2, respectiv a acidului azotic, HNO_3 şi dau toate proprietăţile acestora (16.5); *dioxidul de azot* $NO_2(N_2O_4)$ este *anhidridă mixtă* a HNO_2 şi HNO_3, iar N_2O poate fi considerată ca *anhidridă* a *acidului hipoazotos,* $H_2N_2O_2$.

7. *Oxizii azotului au caracter oxido-reducător,* predominînd caracterul oxidant, exceptînd N_2O_5 şi N_2O_6 care au numai caracter oxidant. Astfel S, P, C, B, metalele alcaline, Mg, Al, aprinse ard în atmosfera acestor oxizi; agenţii reducători sînt oxidaţi la *NO* superioare

$$10NO + P_4 \rightarrow 5N_2 + P_4O_{10}; \quad NO_2 + H_2S \rightarrow NO + S + H_2O$$

$$NO_2 + SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + NO; \quad N_2O_5 + J_2 \rightarrow J_2O_5 + N_2$$

Faţă de oxidanţii mai puternici manifestă caracter reducător şi se oxidează la compuşi cu NO superioare:

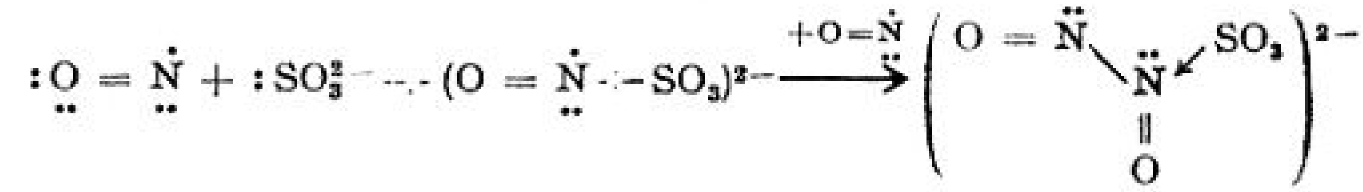
$$5N_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow 10HNO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4$$

$$N_2O + O_3 \rightarrow 2NO + O_2; \quad 2NO + O_2 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} 2NO_2$$

Echilibrul ultimei reacţii este deplasat în sensul 1 sub 150 °C şi în sensul 2 peste 600 °C. Oxidarea N_2O se poate face, la încălzire numai cu oxidanţi puternici, deoarece la temperatura ordinară are o mare inerţie chimică, chiar faţă de O_2, O_3, X_2 etc.

8. *Protoxidul şi oxidul de azot* pot funcţiona ca *liganzi în combinaţii complexe ale metalelor tranziţionale*, $[Ru(NH_3)_5N_2O]^{2+}$, $[Fe(H_2O)_5NO]SO_4$, ultimul compus colorat în brun, fiind utilizat în scop analitic.

9. *Oxidul de azot*, NO, poate accepta o pereche de electroni neparticipanţi ai anionului SO_3^{2-}, manifestînd *caracter de acid* Lewis,



10. *Oxidul şi dioxidul* de azot prin cedarea electronului impar formează ionul *nitrozoniu*, NO^+, respectiv *nitroniu*, NO_2^+, care nu pot exista decît în stare solidă sau în soluţii de acizi tari, concentraţi H_2SO_4, $HClO_4$; cu apa reacţionează şi formează:

$$NO_2^+ + 2H_2O \rightarrow HNO_3 + H_3O^+; \quad NO^+ + 2H_2O \rightarrow HNO_2 + H_3O^+$$

Trioxidul de azot, N_2O_3, formează cu H_2SO_4 şi $HClO_4$ *sărurile* respective *de nitrozoniu*, iar N_2O_5, în acid azotic, disociază cu formare de ioni de nitroniu:

$$N_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2NO^+ + H_3O^+ + 3HSO_4^-; \quad N_2O_5 \rightarrow NO_2^+ \; NO_3^-$$

11. Toţi *oxizii azotului sînt toxici, exceptînd* N_2O, care este utilizat, în amestec cu oxigen 20%, ca *anestezic şi narcotic* în chirurgie şi stomatologie.

Parametrii structurali ai oxizilor azotului sînt indicaţi în figura **16.5.**

16.5. OXOACIZII AZOTULUI

16.5.1. CARACTERIZARE GENERALĂ

Oxoacizii azotului sînt de tipul HNO_n(n = 1, 2, 3, 4) în $H_2N_2O_2$ *acidul hipoazotos*, HNO_2, *acidul azotos*, HNO_3, *acidul azotic* şi HNO_4, *acidul peroxoazotic*, cu *NO*: +1, +3 respectiv +5. Cu excepţia $H_2N_2O_2$, *acid diprotic slab*, *ceilalţi acizi* sînt *monoprotici* a căror tărie creşte de la HNO_2 la HNO_3; cu excepţia HNO_3 nu se cunosc decît în soluţie apoasă sau sub formă de săruri.

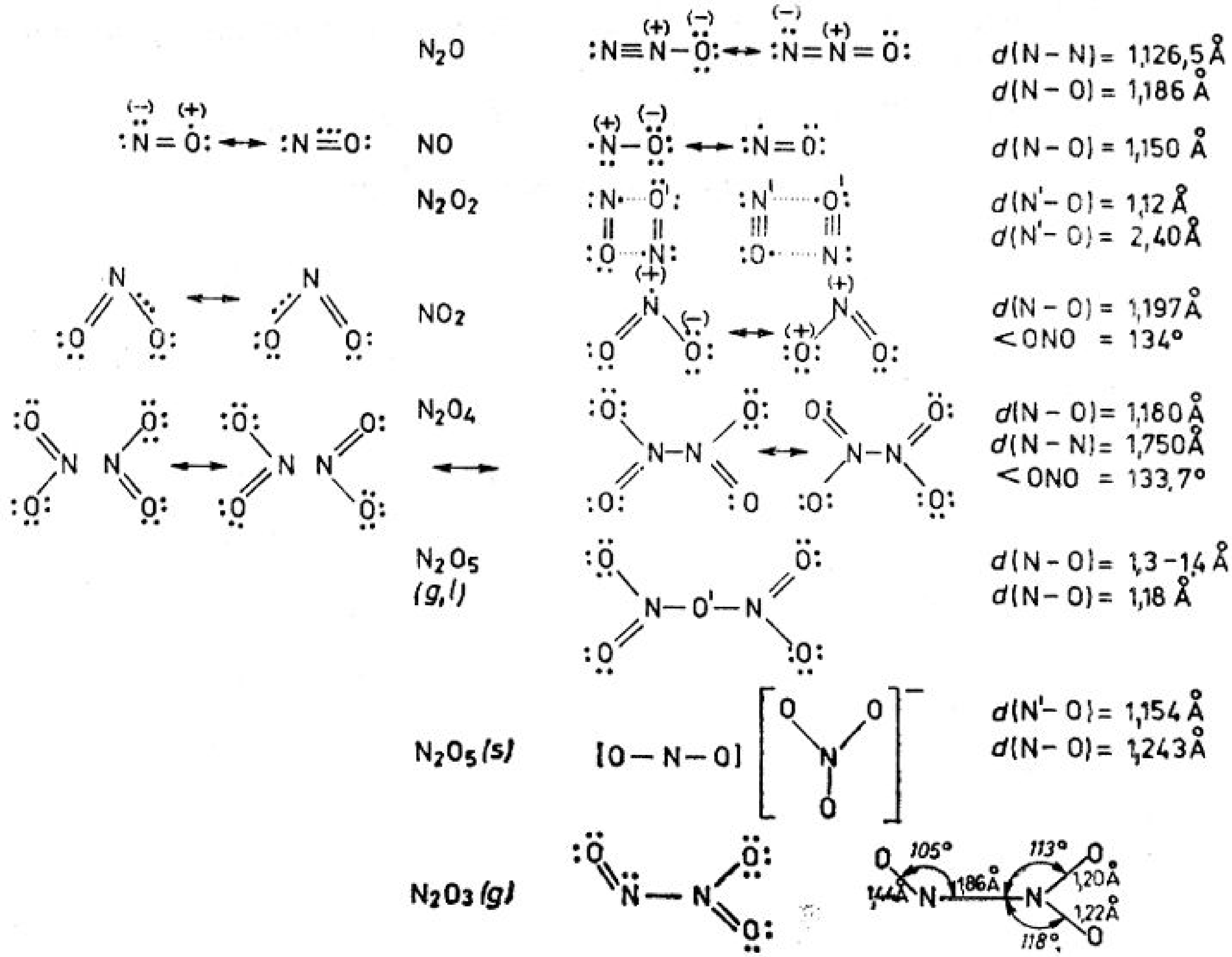


Fig. 16.5. Parametrii structurali ai oxizilor azotului.

16.5.2. ACIDUL AZOTOS, HNO_2. AZOTIȚI

1. *Acidul azotos* este cunoscut numai *în soluție apoasă* sau sub formă de *săruri, azotiți, nitriți*. Se obține din N_2O_3 și apă sau conform reacției:

$$Ba(NO_2)_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2HNO_2 + BaSO_4.$$

2. Este un *acid monoprotic* de tărie mijlocie, $K_{a_1} = 4,6 \cdot 10^{-4}$, care se descompune ușor în soluție apoasă, conform reacției de dismutație, și dă toate reacțiile generale ale acizilor.

$$\overset{3+}{HNO_2} + 2\overset{3+}{HNO_2} \rightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O.$$

(+e; −e)

3. Are un *caracter oxido-reducător* deoarece poate fi oxidat la HNO_3 *(caracter reducător)* sau redus la NO inferioare *(caracter oxidant)* în *funcție de natura partenerilor*. De exemplu:

$$K_2Cr_2O_7 + 3NaNO_2 + 4H_2SO_4 \rightarrow 3NaNO_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 4H_2O$$

$$2NaI + 2NaNO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow I_2 + 2NO + Na_2SO_4 + 2H_2O$$

4. *Anionul nitrit*, NO_2^-, poate funcționa ca *ligand în chimia coordinativă* și formează *combinații complexe*, care prezintă izomeria de legătură

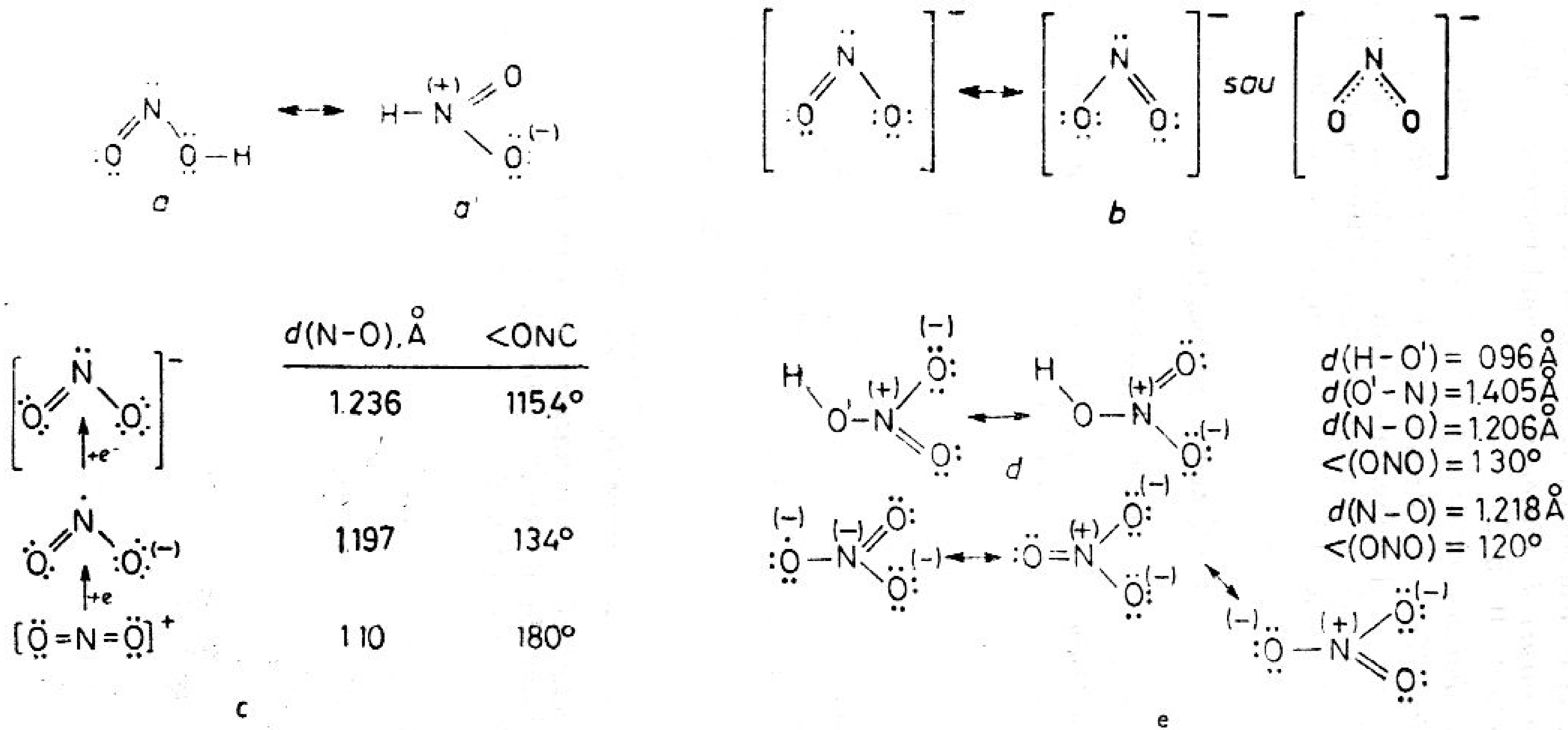


Fig. 16.6. Parametrii structurali a moleculelor de HNO_2, HNO_3 și ale anionilor NO_2^- și NO_3^-:

a și *a′* — structura HNO_2; *b* — structuri limită ale NO_2^-; *c* — relațiile între NO_2^-, NO_2, NO_2^+; *d* — structura HNO_3; *e* — structuri limită ale NO_3^-.

(10.6), de exemplu: $[M(NO_2)_4]^{2-}$ (M=Hg, Cd, Pb); $[M(NO_2)_6]^{4-}$ (M=Fe(II), Ni(II) și $[M(NO_2)_6]^{3-}$ (M=Co(III), Cr(III), Bi(III); $Na_3[Co(NO_2)_6]$ cu hibridizare d^2sp^3, este utilizat ca *reactiv analitic* pentru K^+, Tl^+.

5. *Formare de săruri de diazoniu* prin condensare cu amine aromatice la temperaturi scăzute 0—5 °C.

6. *Formare de halogenuri de nitrozil*, X—N=O (16.6).

7. *Ionul nitrit*, NO_2^-, cu atomul de azot *hibridizat* sp^2, *configurație spațială trigonală*, poate fi reprezentat prin structurile limită indicate în figura 16.6. Azotiții metalelor puternic electropozitive corespund formulării *b* (fig. 16.6), iar cei ai metalelor slab electropozitive (nobile) formulării *a'* (fig. 16.6).

16.5.3. **ACIDUL AZOTIC**, HNO_3

16.5.3.1. PREPARARE

a) Acțiunea acidului sulfuric asupra azotatului de sodiu sau potasiu (procedeul V a l e n t i n e r*)* pentru țările care dispun de zăcăminte naturale de nitrați.

$$NaNO_3 + H_2SO_4 \xrightarrow{100°C} NaHSO_4 + HNO_3$$

$$NaNO_4 + NaHSO_4 \xrightarrow{250°C} Na_2SO_4 + HNO_3$$

Schema instalației de preparare este redată în figura 16.7.

b) Sinteza directă din azot și oxigen (arderea aerului) la temperatura arcului electric. Oxidul de azot 2,5—3,5% format, este răcit în jur de 1000 °C, cînd se oxidează cu excesul de aer la NO_2, care este absorbit într-o soluție de apă de var, obținîndu-se azotatul de calciu *(nitrocalcarul)*, utilizat ca îngrășămînt chimic.

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO \xrightarrow{1000\ °C} NO_2 \xrightarrow{+Ca(OH)_2} Ca(NO_3)_2 + NO + H_2O$$

c) Oxidarea catalitică a amoniacului la oxid de azot, la 800—850 °C, în prezența aliajului de Pt-Rh, sub formă de site, a oxizilor de fier și bismut la 600 °C sau a oxizilor de cobalt și aluminiu, la 700 °C activați cu Cr_2O_3.

$$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow[800-850°C]{Pt-Rh} 4NO + 6H_2O; \quad \Delta H = -216{,}7\ kcal.$$

$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2; \quad 3NO_2 + H_2O \rightleftarrows 2HNO_3 + NO$$

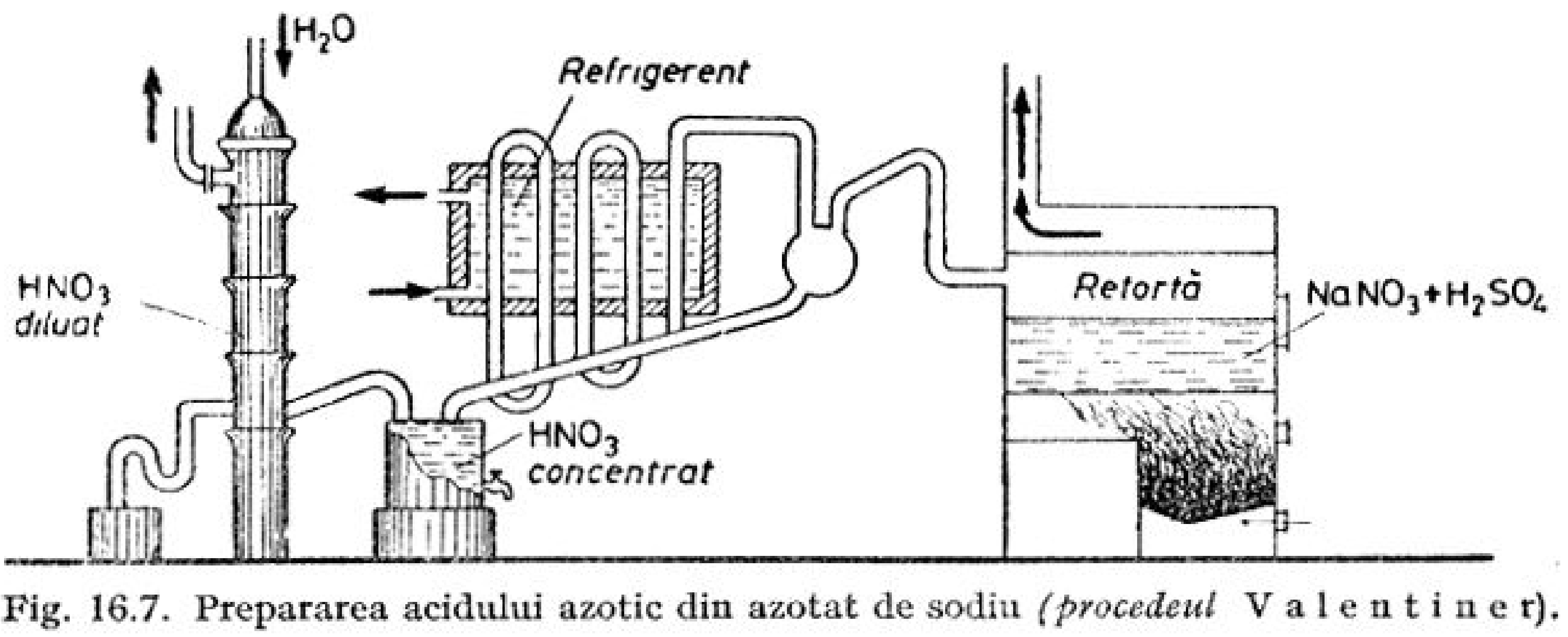
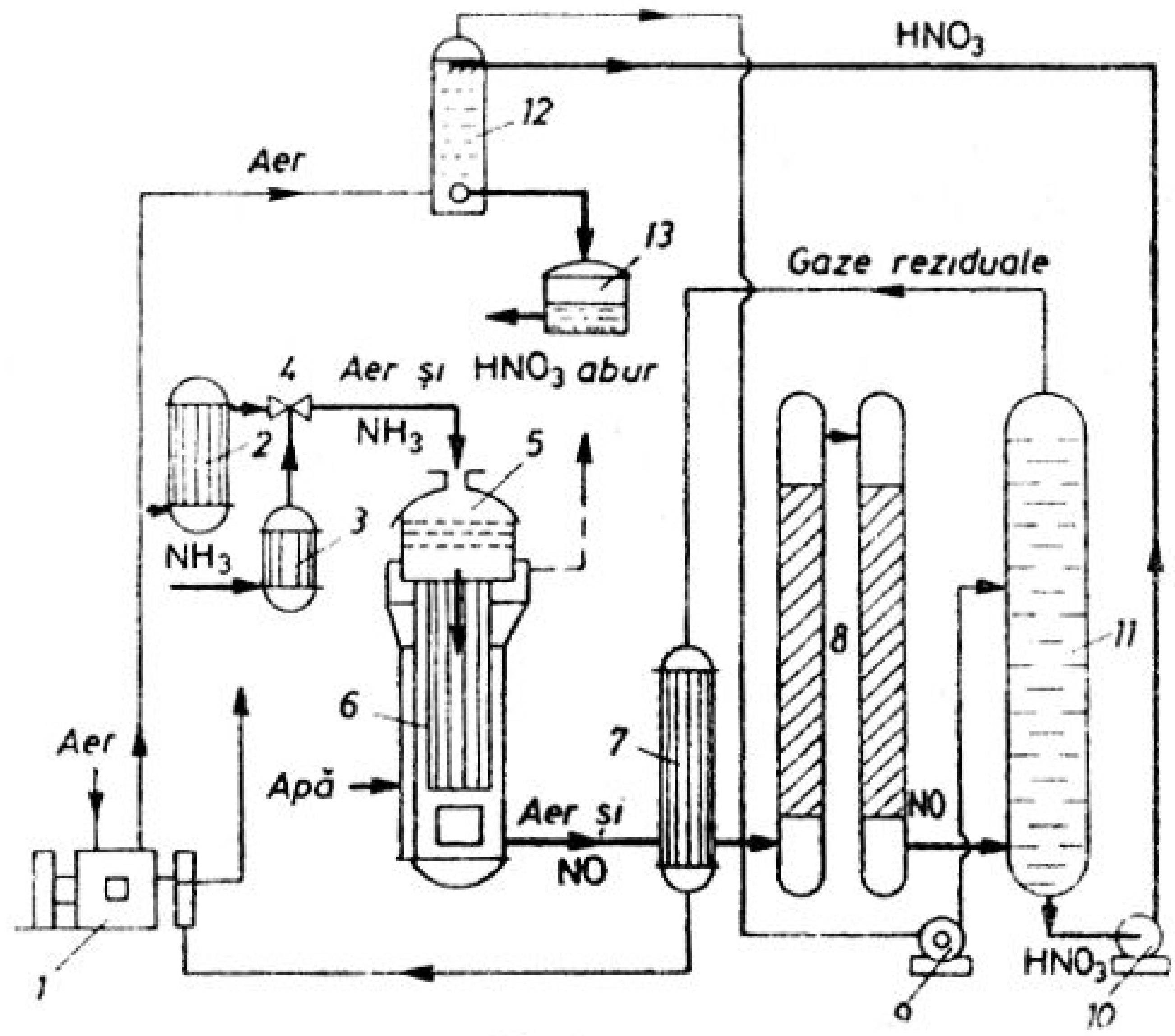


Fig. 16.7. Prepararea acidului azotic din azotat de sodiu *(procedeul* V a l e n t i n e r).

Fig. 16.8. Schema instalației pentru oxidarea amoniacului:

1 — turbocompresor; 2 — filtru de aer; 3 — filtru de amoniac; 4 — amestecător; 5 — aparat de contact; 6 — cazan economizor (de abur); 7 — schimbător de căldură; 8 — turnuri de absorbție; 9 — 10 — pompe; 11 — coloană de adsorbție; 12 — coloană de decolare; 13 — rezervor pentru acid azotic.



Oxidarea amoniacului și adsorbția gazelor nitroase se face fie la presiunea normală, fie la presiuni de 4—7 at. sau prin metode combinate, unde oxidarea amoniacului are loc la presiunea atmosferică, iar prelucrarea oxizilor de azot în acid azotic la presiuni ridicate.

Utilizînd oxigenul în locul aerului la oxidarea amoniacului, la 70—75°C, sub presiune de 50—70 at, și un exces de 20—30% tetroxid de azot (N_2O_4), se obține HNO_3 concentrat.

$$2N_2O_{4(l)} + O_{2(g)} + 2H_2O_{(g)} \rightarrow 4HNO_{3(l)}; \quad \Delta H = 36{,}00 \text{ kcal.}$$

Schema instalației de oxidare catalitică a amoniacului este redată în figura 16.8.

În țara noastră acidul azotic se obține prin acest procedeu în combinatele chimice de la Făgăraș, Victoria, Piatra Neamț, Tîrgu Mureș, Craiova Arad, Slobozia, Turnu Măgurele.

16.5.3.2. PROPRIETĂȚI FIZICE

Acidul azotic *pur* este un *lichid incolor, fumegător*, cu $d = 1{,}522$, *pt* —41,1°C și *pf* 84°C. La ușoară încălzire sau la lumină se descompune chiar la temperatura normală, punînd în libertate oxigen și NO_2, care se dizolvă în acid colorîndu-l în galben sau în roșu, în cazul în care conținutul de NO_2 este mare *(acid azotic fumans)*. Acidul azotic concentrat conține 68—69% acid. Analiza termică a soluțiilor apoase de acid azotic indică existența hidraților: $2HNO_3 \cdot H_2O$ (*pt* —38°C) și $HNO_3 \cdot 3H_2O$ (*pt* —18,5°C). Monohidratul poate fi extras din soluții apoase 6—16 *M* cu benzen sau toluen și poate fi formulat astfel:

a) Caracter oxidant. Acidul azotic are un caracter oxidant care depinde de concentrație, natura reducătorului și de temperatură, și se manifestă față de toate substanțele al căror $E_0 < +0{,}95$ V. Ca oxidant, el se poate reduce conform schemelor:

$$NO_3^- + 1e^- + 2H^+ \rightarrow NO_2 + H_2O \quad (16.3); \quad NO_3^- + 3e^- + 4H^+ \rightarrow NO + 2H_2O \quad (16.4);$$

$$2NO_3^- + 8e^- + 10H^+ \rightarrow N_2O + 5H_2O \quad (16.5); \quad 2NO_3^- + 10e^- + 12H^+ \rightarrow N_2 + 6H_2O \quad (16.6)$$

$$NO_3^- + 8e^- + 9H^+ \rightarrow NH_3 + 3H_2O \quad (16.7).$$

Cu cît acidul este mai diluat și reducătorul mai puternic, cu atît reducerea este mai avansată.

Metalele din stînga hidrogenului, în seria tensiunilor, reacționează cu acidul azotic concentrat după schema (16.3) iar cu cel diluat, după schema (16.4). Metalele puternic electropozitive, ca magneziu, calciu, zincul etc., reduc acidul după schema (16.5) sau chiar după schema (16.7), în cazul cînd acidul este foarte diluat, și formează cu excesul de acid, săruri de amoniu. Metalele cu activitate medie reduc acidul azotic după schema (16.4) sau chiar (16.5), cînd acidul este foarte diluat. Acidul azotic nu dizolvă aurul, platina, iridiul, rodiul, tantalul și titanul. Unele metale comune, ca *fierul, cromul, aluminiul, nichelul, cobaltul*, nu sînt atacate de acidul azotic concentrat, la rece *(pasivitate)*, în schimb acidul azotic diluat le atacă, exceptînd aluminiul.

Nemetalele reduc, în general, acidul azotic după schema (16.4). Astfel, aproape toate nemetalele sînt oxidate la acizii oxigenați corespunzători, exceptînd fluorul, bromul, clorul și azotul. Seleniul este oxidat numai pînă la dioxid de seleniu sau acid selenios.

Hidracizii, exceptînd acidul fluorhidric, sînt oxidați la halogenul respectiv:

$$6HX + 2HNO_3 = 3X_2 + 2NO + 4H_2O$$

Un amestec format dintr-o parte acid azotic și trei părți acid clorhidric se folosește frecvent, sub denumirea de *apă regală*, la dizolvarea unor metale, ca aurul (40.1), platina (39.1), neatacate de acidul azotic. Deoarece acidul azotic dizolvă argintul și este fără acțiune asupra aurului, el este folosit, sub denumirea de *apă de separare*, la izolarea acestor două metale.

b) Caracterul nitrant al acidului azotic, amestecat de obicei cu acid sulfuric sub denumirea de *amestec sulfonitric* (*nitrant*) se datorește formării ionului *nitroniu* NO_2^+ (16.4.1) se manifestă, în general asupra substanțelor organice și este mult folosit în chimia organică la *prepararea nitroderivaților*. Colorează în galben pielea *(reacția xantoproteică)*.

c) Caracterul acid. Acidul azotic este un acid *monotropic tare*, practic complet disociat în ioni în soluție apoasă cu $K_a = 1{,}2$ și dă toate reacțiile acestora.

Acidul azotic anhidru are o *conductibilitate electrică* însemnată, *datorită autoionizării* cu formarea ionului nitroniu $H_2NO_3^+$, care se descompune ușor în:

$$HNO_3 + HNO_3 \rightleftarrows H_2NO_3^+ + NO_3^-; \quad H_2NO_3^+ \rightleftarrows NO_2^+ + H_2O$$

și formează în prezența acizilor tari, ca acidul percloric, acidul sulfuric, sărurile respective de nitroniu: $H_2NO_3^+\ ClO_4^-$ sau $NO_2^+\ ClO_4^-$; $H_2NO_3^+\ SO_4H^-$ sau $NO_2^+HSO_4^-$

16.5.4. AZOTAȚII (NITRAȚII)

1. *Prepararea azotaților* se face prin *acțiunea acidului azotic asupra metalelor grele sau a hidroxizilor* în cazul celor alcaline și alcalino-pămîntoase.

2. *Proprietăți.* Azotații sînt *solubili în apă, exceptînd cei bazici, greu solubili. În soluții apoase hidrolizează ușor cu excepția celor alcalini și alcalino-pămîntoși* (ex. Be) și pot fi *cristalizați cu 4—6 molecule de apă* cei ai metalelor bivalente și cu 9 molecule de apă cei ai metalelor trivalente.

La calcinare se comportă în felul următor: azotații metalelor așezate în seria tensiunilor în stînga Mg, se descompun în *azotiți și oxigen;* cei ai metalelor situate între Mg—Cu se descompun în *oxidul metalului respectiv,* NO sau NO_2 *și oxigen,* iar cei ai metalelor nobile în *metalul respectiv,* NO sau NO_2 *și oxigen.* Azotatul de amoniu se descompune termic în N_2O și apă. Eliberînd oxigen prin calcinare, azotații au, în *stare topită, un caracter oxidant,* fiind utilizați *în pirotehnie ca furnizori de oxigen* (pulberea neagră 9.6.1) sau în topituri oxidante alcaline.

$$10Cr_2O_3 \cdot FeO + 14KNO_3 + 26KOH \rightarrow 20K_2CrO_4 + 5Fe_2O_3 + 7N_2 + 13H_2O$$

În soluție apoasă azotații stabili, nu manifestă caracter oxidant, exceptînd reducătorii foarte puternici (hidrogen în stare născîndă), care-i reduc pînă la amoniac.

3. *Anionul* NO_3^-, cu dimensiuni similare Cl^- și cu aceeași structură ca ionul CO_3^{2-}, poate funcționa ca *ligand mono sau didentat* în combinații complexe de tipul: $R_m[M(NO_3)_4]^{n-}$, unde M = ioni ai metalelor.

4. *Structura* HNO_3 și a anionului NO_3^- sînt prezentate în figura 16.6.

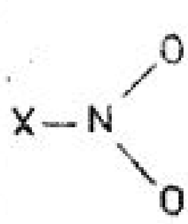
16.6. COMBINAȚIILE AZOTULUI CU HALOGENII

16.6.1. CARACTERISTICI GENERALE

1. *Azotul* formează cu halogenii, pe cale indirectă: *halogenuri simple* sau *mixte* de tipul NX_3 (X = F, Cl, Br, I) și NF_2Cl, $NFCl_2$, *halogenoamine* de tipul H_2NX și HNX_2 (X = F, Cl, Br), *oxohalogenuri* sau *halogenuri de nitrosil* de tipul XNO (X = F, Cl, Br) și *halogenuri de nitril,* de tipul XNO_2 (X = F, Cl) (tab. 16.5, fig. 16.9).

Halogenurile azotului sînt compuși endotermi, nestabili, explozivi, a căror stabilitate scade cu creșterea lui *Z*, exceptînd NF_3, exoterm, $\Delta H = -26$ kcal/mol, stabil și puțin reactiv, datorită unui efect de conjugare internă a atomului de azot cu o pereche de electroni neparticipanți ai fluorului.

Sînt *compuși polari,* valoarea dipolului scăzînd de la NCl_3 la NI_3. Dipolmomentul NF_3 este numai la 0,2 *D*, față de 1,5 *D* NH_3 din cauza orientării înverse a momentelor de legătură față de momentul electronilor neparticipanți; ca



X	d(N-O), Å	d(N-X), A	<ONO
Cl	1840	1,202	130 25°
F	1 40	1.21	130°

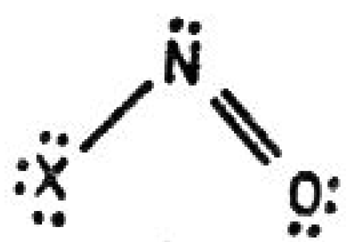
Fig. 16.9. Parametrii structurali ai moleculelor XNO_2.

Tabelul 16.5

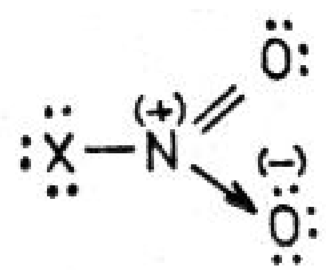
Halogenurile și oxohalogenurile azotului

	NF_3	NCl_3	NI_3	N_2F_2	N_2F_4	FNO	ClNO	BrNO	FNO_2	$ClNO_2$	FNO_3	$ClNO_3$
Stare de agregare*	*g*			*g*	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*	—	—
Culoare*	*i*	*g*	*n*	*i*	*i*	*i*	*p*	*r*	*i*	*i*	*i*	*i*
pt, °C	−208,5					−133	−62	−56	−166	−145	−175	−107
pf, °C	−129,1	71			−73	− 59,9	− 6	0	− 72	− 15	− 46	+ 18
Căldura de formare, kcal/mol, 25°	− 27,2	+54,7	Puternic negativă			Slab pozitivă	12,66	19,56	—	1,7	Negativă	—
d, la *pf*	1,885	1,65	—			1,326	1,592	—	1,796	1,41	1,506	—

* *g* = gaz; *i* = incolor; *n* = negru; *p* = portocaliu; *r* = roșu



	<XNO	*d*(X−N),Å	*d*(N−O) Å
FNO	110°	1,52	1,13
ClNO	116°	1,95	1,14
BrNO	117°	2,14	1,15



X	*d*(N−O),Å	*d*(N−X) Å	<ONO
Cl	1,84	1,202	130,25°
F	1,40	1,21	130°

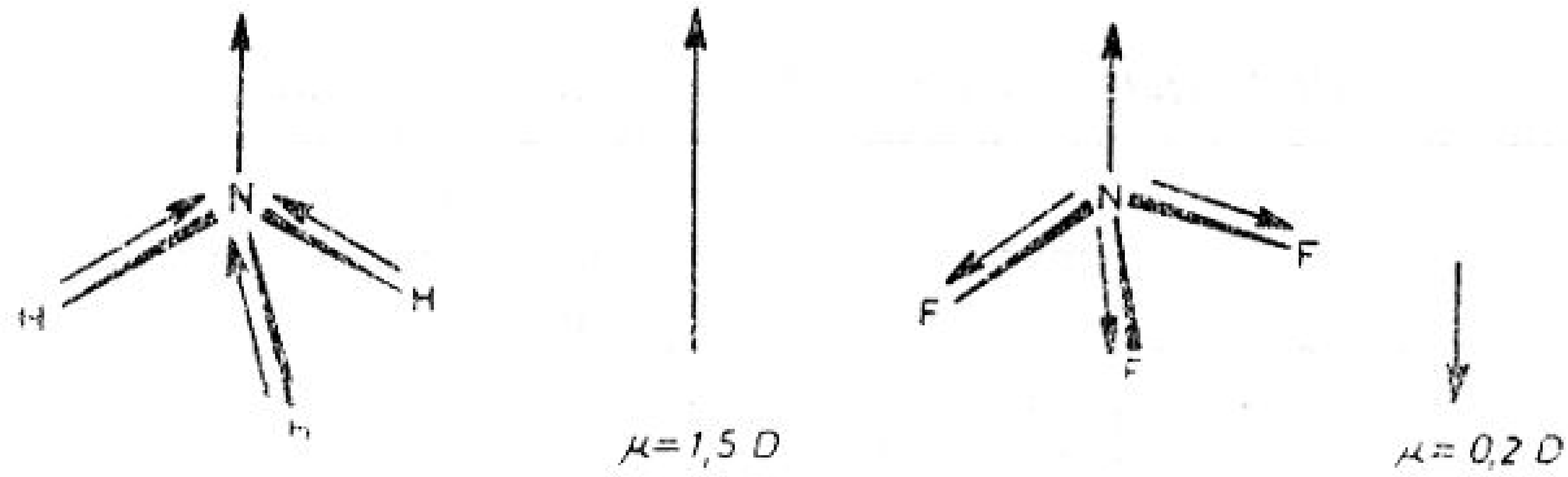


Fig. 16.10. Momente electrice, μ, ale moleculelor NH_3 şi NF_3, rezultante ale momentelor de legătură şi ale electronilor neparticipanţi.

urmare a scăderii şi nu a însumării momentelor de legătură ca în cazul amoniacului, momentul global are valoare mică (fig. 16.10).

În soluţie hidrolizează înlocuind un atom de clor, brom sau iod din moleculă cu hidrogen şi eliminînd o moleculă de XHO:

$$NX_3 + 3H_2O \rightarrow NH_3 + 3HXO; \quad 2NF_3 + 3H_2O \rightarrow N_2O_3 + 6\ HF$$

Hidroliza NF_3 indică o polaritate negativă a fluorului (se combină cu H^+ a apei) şi una pozitivă a azotului (se combină cu HO^- ai apei) invers decît în cazul celorlalte halogenuri în care halogenul este polarizat pozitiv.

Spre deosebire de amoniac, NX_3, au proprietăţi donoare de electroni.

2. *Halogenurile de nitrosil*, XNO (X = F, Cl, Br) şi *halogenurile de nitril* XNO_2 (X = F, Cl) au o *reactivitate mare, caracter oxidant (halogenant) puternic*; hidrolizează uşor şi formează cu halogenuri metalice cu caracter de *acid* L e w i s, *aducţi*, care pot fi formulaţi sub formă de *halogenocomplecşi* care conţin ionul nitrozoniu NO^+, respectiv nitroniu, NO_2^+, ca de exemplu: $NO[FeCl_4]$, $NO_2[SbCl_6]$

16.7. FOSFORUL: $Z = 15$; $P = 30{,}975$

16.7.1. ALOTROPIE ŞI STRUCTURA MOLECULEI

1. Fosforul prezintă două *forme alotropice* extreme: *fosforul alb şi fosforul negru şi forme intermediare fosforul v i o l e t ş i f o s f o r u l r o ş u.* La trecerea de la forma cea mai bogată în energie, deci cea mai instabilă, fosforul alb, la forma cea mai săracă în energie, deci cea mai stabilă, fosforul negru, scade reactivitatea, solubilitatea în CS_2, toxicitatea şi creşte densitatea, *pt*, punctul de aprindere, duritatea, caracterul casant şi stabilitatea.

Formele alotropice ale fosforului sînt *monotrope (ireversibile)*, spre deosebire de cele ale sulfului, enantiotrope (reversibile).

Unele din propietăţile formelor alotrope ale fosforului sînt indicate în tabelul 16.6.

2. Molecula P_4 are forma unor tetraedre regulate, cu cîte un atom de fosfor la fiecare vîrf (fig. 16.11); fiecare atom de fosfor este legat cu alţi

Proprietățile formelor alotropice ale fosforului

	Fosforul			
	Alb	*Roșu*	*Violet*	*Negru*
Densitate	α 1,82 β 2,70	2,20	2,32	2,70
pt, °C	44,1	589	592	587
P. aprindere	60	260	440	—
Formă cristalină	Cubică (α) Hexagonală (β)	—	—	—
Solubilitate în CS_2	Solubil	Insolubil	Insolubil	Insolubil
Conductibilitate	Conductor		Slab conductibil	Analoagă grafitului
Fosforescență	Da	Nu	Nu	Nu
Toxicitate	Mare	Mică	Netoxice	
Molecula	P_4	P_9 unite	Macromolecule	
Reactivitatea	Scade →			

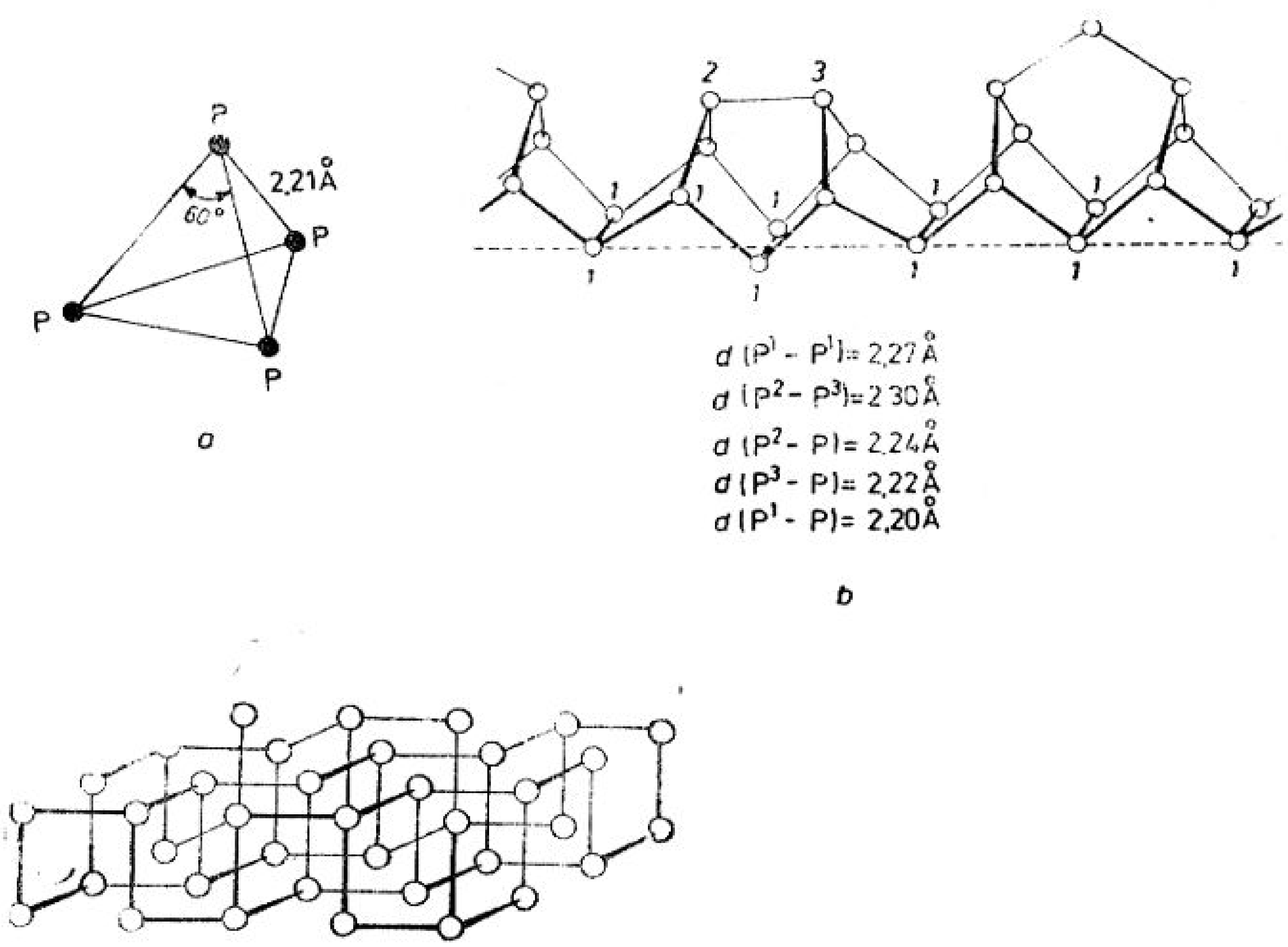


Fig. 16.11. Structura moleculei fosforului: *a* — alb; *b* — fosforul roșu; *c* — fosforul negru.

trei atomi vecini prin legături covalente localizate, cu $d_{(P-P)} = 2{,}21$ și $\widehat{PPP}$ deformat de la 90° la 60°, ceea ce presupune o hibridizare pd^2, mult mai favorabilă sub aspect geometric (unghiul de valență 66,5°), dar nestabilă sub aspect energetic. Moleculele sînt legate între ele prin *forțe van der Waals*, care explică: densitatea mică, duritatea slabă, *pt* scăzut, volatilitatea ridicată și solubilitatea fosforului în solvenți organici.

Încălzit peste 800°C, P_4 începe să disocieze în P_2, iar peste 2000°C se transformă în atomi; molecula P_2, analoagă N_2, are o stabilitate inferioară (125 kcal/mol), datorită razei sale superioare 1,89 Å față de 0,70 Å a azotului.

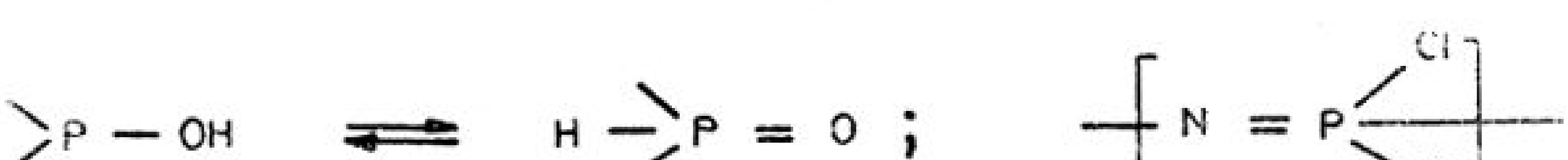
Fosforul roșu are o structură macromoleculară care conține unități de P_8 și P_9 unite prin grupări de P_2 (fig. 16.11, *c*).

Fosforul negru are o structură macromoleculară, lamelară, asemănătoare grafitului (fig. 16.11, *b*), formată din numeroase straturi compuse din cîte două planuri de atomi. În același strat, fiecare atom de fosfor este legat covalent de alți doi atomi din același plan cu el, cu $d_{(P-P)} = 2{,}17-2{,}20$ Å și prin a treia valență de un atom din planul vecin cu $d_{(P-P)} = 3{,}87$ Å.

16.7.2. PROPRIETĂȚI CHIMICE

Completarea octetului prin ionizare și formare de legături covalente, vezi 16.1.2.

Stabilitatea legăturilor σ, P—OH, față de instabilitatea lor în chimia azotului, unde compușii de tipul $N(OR)_3$, nu se cunosc, transformîndu-se instantaneu în O=N — (OR) cu legături $p_\pi-p_\pi$ (N=O), se datorește trecerii ușoare de la tricoordinare la tetracoordinare, ca urmare a formării unei legături d_π-p_π(P=O) ca și existența compușilor fosfonitrilici $(PNCl_2)_n$ care conțin legături p_π-p_π (—N=P):



Existența *OA d* liberi ale fosforului explică și stabilitatea superioară și formularea oxizilor fosforului prin mai multe structuri limită (*b*, *c*, *d*), comparativ cu aminooxizii reprezentați numai prin structura *a*. Trecerea de la structura *b* la *c* și *d* este însoțită de micșorarea distanței *P—O* ~ 1,45Å față de ~ 1,60 Å suma razelor atomice.

$$\underset{a}{\overset{(+)}{R_4N}-\overset{(-)}{\ddot{\underset{..}{O}}}:} \qquad \underset{b}{\overset{(+)}{R_3P}-\overset{(-)}{\ddot{\underset{..}{O}}}:} \leftrightarrow \underset{c}{R_3P=\ddot{O}:} \leftrightarrow \underset{d}{\overset{(-)}{R_3P}\equiv\overset{(+)}{O}:}$$

Odată format octetul fie prin ionizare, fie prin formare de legături covalente, fosforul poate juca și rolul donorului de electroni și să formeze prin cei doi electroni neparticipanți $3s^2$ și o legătură coordinativă cu acceptorii de electroni: oxigen, H^+, ioni ai metalelor tranziționale, etc. Astfel P_4O_{10} H_3PO_4 și sărurile lor, PH_4^+ conțin covalențe normale și coordinative.

Tipurile de hibridizări în chimia fosforului sînt indicate în tabelul 16.7 și figura 16.12.

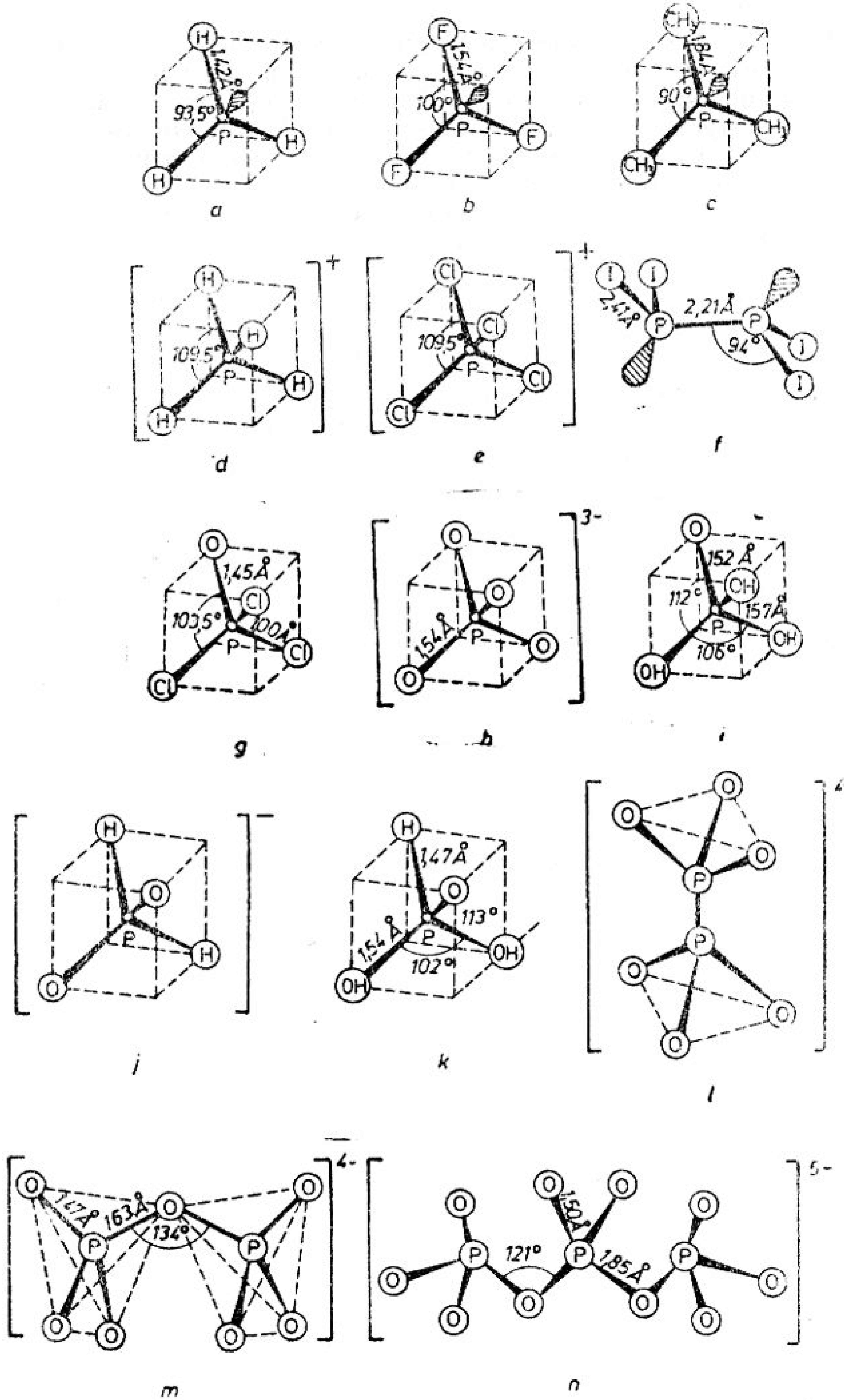


Fig. 16.12. *Hibridizarea* sp^3, la compuși ai fosforului:

a — fosfina; *b* — trifluorura de fosfor; *c* — trimetilfosfor; *d* — ionul fosfoniu; *e* — ionul tetraclorofosfat; *f* — tetraiodura de difosfor; *g* — oxiclorura de fosfor; *h* — ionul fosfat; *i* — acidul fosforic; *j* — ionul hipofosfit; *k* — acidul fosforos; *l* — ionul hipodifosfit; *m* — ionul difosfat; *n* — ionul trifosfat.

Tipuri de hibridizări în chimia fosforului

Numărul legăturilor formate		Perechi de electroni neparticipanți	Tipul de hibridizare	Structură spațială	Exemple
σ	π				
4	0	0	sp^3	Tetraedrică	PH_4^+, PCl_4^+
3	0	1	sp^3	Piramidă trigonală	PX_3
4	1		sp^3	Tetraedrică	$POCl_3$, PO_4^{3-}, $PO_2F_2^-$
5	0	0	sp^3d	Bipiramidă trigonală	PX_5, PF_3Cl_2
6	0	0	sp^3d^2	Octaedrică	PF_6^-

Fosforul reacționează cu nemetale, metale și *substanțe compuse* formînd compuși cu NO: −3 (PH_3, fosfuri), −2 (P_2H_4), +1 ($PH_2O_2^-$), +3 (P_4O_6, PHO_3^{2-}, PX_3), +4 ($H_4P_2O_6$), +5 (P_4O_{10}, H_3PO_4, PO_4^{3-} polifosfați etc.).

Reactivitatea fosforului scade simțitor în ordinea:

fosfor alb > fosfor roșu > fosfor violet > fosfor negru, inert chimic.

Schematic cele mai importante reacții ale fosforului alb și roșu sînt indicate în figura 16.13.

Prin acțiunea oleumului asupra fosforului alb s-au obținut ionii P_4^{2+} și P_8^{2+}:

$$P_4 + 6H_2S_2O_7 \rightarrow P_4^{2+} + 2HS_3O_{10}^- + 5H_2SO_4 + SO_2.$$

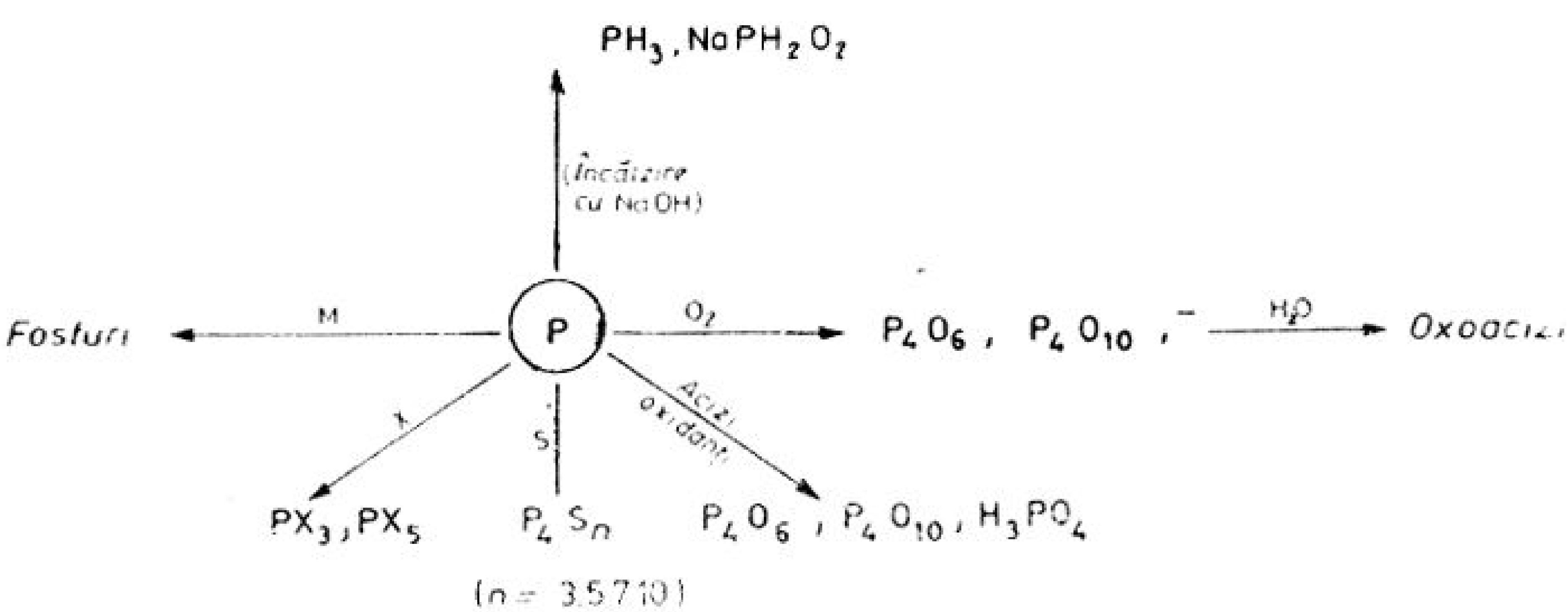


Fig. 16.13. Reacții mai importante ale fosforului alb și roșu.

16.8. COMBINAȚIILE FOSFORULUI CU OXIGENUL

16.8.1. OXIZII FOSFORULUI

Oxizii fosforului sînt de tipul P_2O_n în care $n = 1$; 3 ; 4 și 5. Se cunoaște și un *dioxid* (PO_2) și un *peroxid* $PO_3(P_2O_6)$. Sînt *compuși exotermi* spre deosebire de oxizii azotului, *endotermi;* P_2O_3 și P_2O_5 *anhidride* ale acizilor H_3PO_3 și H_3PO_4 au *molecule dimerizate în stare de vapori* P_4O_6, P_4O_{10} cu o *structură tetraedrică* (fig. 16.14).

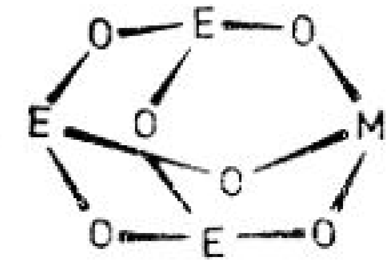
Trioxidul de difosfor, P_2O_3 (P_4O_6) se obține prin oxidarea lentă a fosforului alb, la temperatură joasă, în cantități insuficiente de aer. Formează cristale albe, de consistența cerii, cu *pt* 23,8°C și *pf* 175°C. Încălzit la 70°C, se aprinde în aer și se transformă în pentoxid de fosfor, producînd lumină și ionizarea aerului. Încălzit în tub închis la o temperatură de peste 210°C, P_4O_6, suferă o reacție de disproporționare, transformîndu-se în fosfor roșu și în P_2O_4, care sublimă la 180°C. Trioxidul de difosfor este ușor oxidat la pentoxid de fosfor de către oxidanți, inclusiv oxigenul din aer, iar reducători ca sulful, cărbunele, hidrogenul etc. îl reduc la fosfor.

Are caracter de anhidridă a acidului fosforos și prezintă toate proprietățile chimice ale oxizilor acizi (15.3.2.1).

Pentoxidul de difosfor, P_2O_5 (P_4O_{10}) este produsul oxidării complete a fosforului. Este o masă albă cu aspectul zăpezii care poate exista sub mai multe forme polimorfe cristaline sau amorfe. La încălzire sublimează fără a se topi.

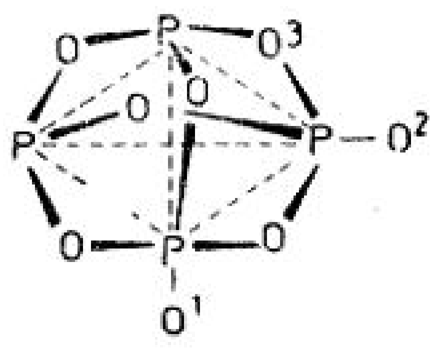
Din punct de vedere chimic este *anhidrida acidului fosforic* și dă toate reacțiile oxizilor acizi (15.3.2.1) ; are un *caracter slab oxidant*, deoarece

E_4O_6



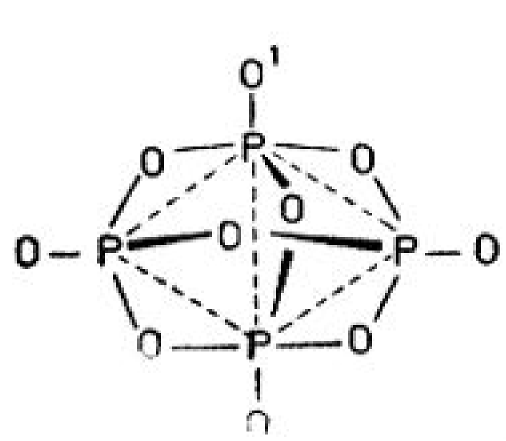
E	d(E - O), Å	<(EOE)	<(OEO)
P	1,638	126,4°	99,8°
As	1,78	99°	128°
Sb	2,0	97°	130°

P_4O_8



d(P – O²) = 1,141 Å
d(P – O²) = 1,556 Å
d(P – O) = 1,664 Å

P_4O_{10}



d(P - O) = 1,39 Å
d(P - O) = 1,62 Å
<(POP) = 123,5°
<(OPO) = 101,6°
<(O'PO) = 116,5°

Fig. 16.14. Parametrii structurali ai oxizilor fosforului, arseniului și stibiului:
E_4O_6 (E = P, As, Sb); P_4O_8 și P_4O_{10}

are o stabilitate termică mare, $\Delta H = -270$ kcal/mol, fiind redus, numai prin încălzire la roşu de reducători puternici (B, C, Si) şi este un *deshidratant* puternic, utilizat ca cel mai eficace agent de uscare.

$$2H_2SO_4 + P_4O_{10} \rightarrow 4HPO_3 + 2SO_3; \quad 4HClO_4 + P_4O_{10} \rightarrow 4HPO_3 + 2Cl_2O_7$$

16.9. OXOACIZII FOSFORULUI

16.9.1. CARACTERIZARE GENERALĂ

Oxoacizii fosforului sîntde tipul H_3PO_4, $H_4P_2O_n$, $H_nP_nO_{3n}$ şi $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$. În oxoacizi, fosforul este constant *tetracoordinat* şi conţine legături P—OH cu atomul de hidrogen ionizabil, legături P—H cu atomul de hidrogen neionizabil, în cazul acidului hipofosforos $H[PH_2O_2]$ şi fosforos $H_2[PHO_3]$ legături P—O—P în poliacizi şi legături d_π-p_π P=O sau coordinative P→O.

Oxoacizii de tipul H_3PO_n, cu $n = 2, 3, 4, 5$ în *acidul hipofosforos* $H[PH_2O_2]$, *acidul fosforos,* $H_2[PHO_3]$, *acidul fosforic,* H_3PO_4 şi *acidul monoperoxofosforic,* H_3PO_5, se mai numesc şi *ortoacizi*. Anionul PO_n^{3-} comun acestor acizi poate fi considerat ca provenind fie de la ionul *fosfură* prin adiţia a 1—4 atomi de oxigen la cele 4 perechi de electroni neparticipanţi (fig. 16.15), fie de la ionul *fosfoniu* prin înlocuirea celor 4 atomi de hidrogen cu atomi de oxigen (fig. 16.15).

16.9.2. ACIDUL HIPOFOSFOROS, HIPOFOSFIŢII

1. *Preparare.* Acidul hipofosforos nu se obţine direct prin acţiunea H_2SO_4 asupra hipofosfiţilor alcalini, deoarece acidul hipofosforos, deşi acid mai slab decît acidul sulfuric, este mai fix, mai puţin volatil.

$$P_4 + 3OH^- + 3H_2O \xrightarrow[-PH_3]{} PH_2O_2^- \begin{cases} \xrightarrow{+Ba^{2+}} Ba(PH_2O_2)_2 \xrightarrow{+H_2SO_4} 2H_3PO_2 + BaSO_4 \\ \xrightarrow{+Pb^{2+}} Pb(PH_2O_2)_2 \xrightarrow{+H_2S} 2H_3PO_2 + PbS \end{cases}$$

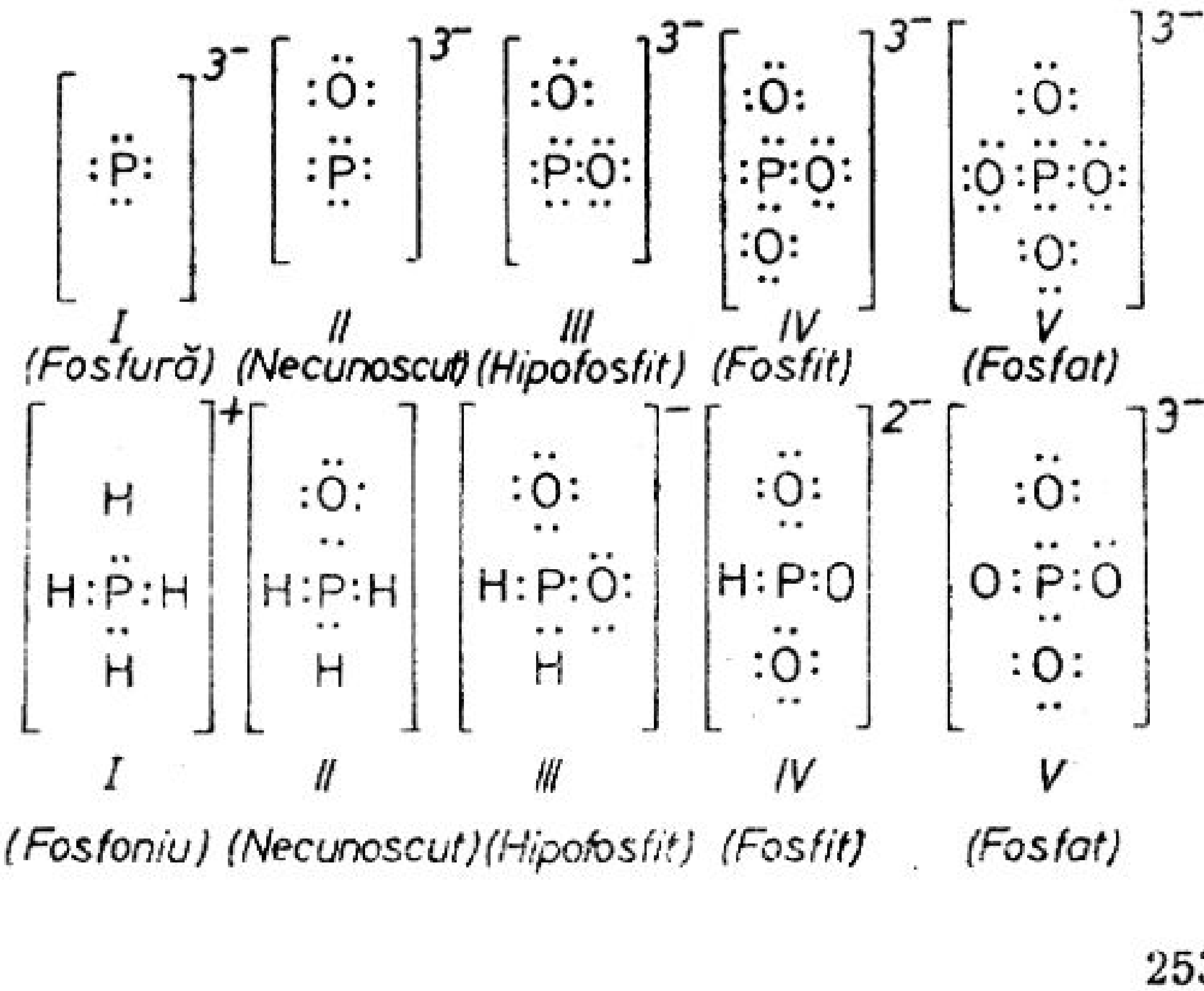


Fig. 16.15. Formarea ionului PO_4^{3-} din ionul fosfură P^{3-} sau fosfoniu PH_4^+.

2. *Proprietăţi.* Formează cristale incolore, uşor solubile în apă, cu *pt* 26,5°C. Din punct de vedere chimic este un acid monoprotic şi are un caracter oxido-reducător.

a) Este un acid monoprotic de tărie mijlocie, deoarece conţine o singură legătură P—OH, cu atomul de hidrogen ionizabil şi două legături P—H.

$$H[PH_2O_2] + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + PH_2O_2^-; \quad pK = 1,2.$$

Dă toate *reacţiile generale ale acizilor,* adică reacţionează cu metale, oxizi şi hidroxizi metalici şi săruri.

În *soluţie, la încălzire,* suferă o reacţie de *dismutaţie,* care explică caracterul lor oxido-reducător

$$H_3PO_2 + 2H_3PO_2 \xrightarrow{130°C} 2H_3PO_3 + PH_3; \quad H_3PO_2 + H_3PO_2 \xrightarrow{140°C} H_3PO_4 + PH_3$$

b) Caracter oxido-reducător deoarece fosforul în acidul hipofosforos are *NO* = +1 şi poate trece, prin cedare de electroni, la acid fosforos sau fosforic *(caracter reducător),* sau prin acceptare de electroni la PH_3 *(caracter oxidant);* predomină caracterul reducător. De exemplu:

$$5H_3PO_2 + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 \rightarrow 5H_3PO_4 + 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 6H_2O$$

$$H_3PO_2 + 2Zn + 2H_2SO_4 \rightarrow PH_3 + 2ZnSO_4 + 2H_2O$$

Reducerea Cu^{2+} se face la Cu_2H_2, nestabilă, care se descompune în cupru şi hidrogen, spre deosebire de acidul fosforos, care reduce Cu^{2+} la Cu.

3. *Hipofosfiţii,* sărurile acidului hipofosforos sînt de tipul $M^I(PH_2O_2)$ sau $M^{II}[PH_2O_2]_2$, substanţe cristalizate, solubile în apă, inclusiv cel de calciu, stabile, cu caracter reducător. La fierbere cu hidroxid de sodiu, hipofosfiţii alcalini trec în fosfaţi, cu degajare de hidrogen (deosebire de fosfiţi):

$$NaPH_2O_2 + 2NaOH \rightarrow Na_3PO_4 + 2H_2.$$

16.9.3. ACIDUL FOSFOROS, FOSFIŢII

1. *Prepare. Acidul fosforos,* H_3PO_3 sau $H_2[PHO_3]$ se obţine prin hidroliza triclorurii de fosfor sau prin acţiunea apei asupra anhidridei sale.

2. *Proprietăţi.* Formează cristale incolore, uşor solubile în apă, cu *pt* 74°C, este un *acid diprotic* şi are *caracter oxido-reducător.*

a) Este un acid diprotic de tăiere mijlocie, şi disociază electrolitic în două trepte, cu $pK_1 = 1,5-1,8$ şi $pK_2 = 6,2-6,6$. Reacţionează cu metale, oxizi şi hidroxizi bazici şi săruri.

În soluţie, la încălzire, suferă următoarea reacţie de dismutaţie care explică caracterul lui oxido-reducător.

$$4H_3PO_3 \rightarrow 3H_3PO_4 + PH_3$$

b) Caracter oxido-reducător. Fosforul din acidul fosforos are *NO* = +3 şi poate fi oxidat, prin cedare de electroni la acid fosforic *(caracter reducător),* iar prin acceptare de electroni poate trece la *NO* inferioare *(caracter oxidant);* predomină caracterul reducător deoarece în chimia fosforului, fosfaţii prezintă cea mai ridicată stabilitate.

Poate reacţiona conform schemelor:

$$\left.\begin{array}{l} H_3PO_3 - 2e^- + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 2H^+; \quad E_0 = 0{,}0276\ V; \\ HPO_3^{2-} - 2e^- + 3HO^- \rightarrow PO_4^{3-} + 2H_2O; \quad E_0 = 1{,}12\ V \end{array}\right\} \text{(caracter reducător)}$$

$$H_3PO_3 + 6e^- + 6H^+ \rightarrow PH_3 + 3H_2O \ \text{(caracter oxidant)}$$

Faţă de oxidanţi manifestă caracter reducător şi se oxidează la acid fosforic (vezi acidul hipofosforos). Reduce Cu^{2+} la cupru metalic, iar la fierbere cu soluţii alcaline nu degaje hidrogen (deosebire de acidul hipofosforos şi hipofosfiţi).

Faţă de reducători puternici ca hidrogenul în stare născîndă, manifestă caracter slab oxidant şi se reduce la PH_3.

$$H_3PO_3 + 3Zn + 3H_2SO_4 \rightarrow PH_3 + 3ZnSO_4 + 3H_2O.$$

3. *Fosfiţii*, săruri ale acidului fosforos, sînt de tipul $M_2^I[PH_2O_3]$, *fosfiţi neutri* şi $M^IH[PHO_3]$, *monohidrogen fosfiţi* (fosfiţi acizi); substanţe solide, stabile cu solubilitate inferioară hipofosfiţilor. În soluţie apoasă sînt greu oxidaţi la fosfaţi. Fosfatul de monohidrogen sodiu $NaHPHO_3$ la încălzire la 160°C se transformă în *difosfit de sodiu*, $Na_2H_2P_2O_5$.

16.9.4. ACIDUL FOSFORIC, H_3PO_4. FOSFAŢII

1. *Preparare.*

a) Acţiunea acidului sulfuric asupra fosforitelor sau apatitelor:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3CaSO_4 + 2H_3PO_4; \quad Ca_5(PO_4)_3F + 5H_2SO_4 \rightarrow 5CaSO_4 + 3H_3PO_4 + HF$$

b) Acţiunea sulfatului de amoniu asupra fosforitelor (procedeul Rabs)

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3(NH_4)_2SO_4 \rightarrow 2H_3PO_4 + 6NH_3 + 3CaSO_4;$$

$$3CaSO_4 + 6NH_3 + 3CO_2 + 3H_2O \rightarrow 3(NH_4)_2SO_4 + 3CaCO_3$$

c) Pe cale uscată acidul fosforic se obţine prin reacţiile:

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C \xrightarrow{1400°C} 6CaSiO_3 + P_4 + 10CO$$

$$P_4 + 5O_2 \rightarrow P_4O_{10} \xrightarrow{+6H_2O} 4H_3PO_4$$

d) Oxidarea fosforului cu HNO_3, în prezenţa unor cantităţi mici de iod, catalizator (în laborator).

2. *Proprietăţi*

a) Acidul fosforic se prezintă sub formă de *cristale rombice*, incolore, *delicvescente*, cu $d = 1{,}88$, *pt* 42,3°C sau sub formă de *lichid siropos, incolor* cu un conţinut de 85—90% acid fosforic, $d = 1{,}70$—1,75, care formează legături de hidrogen (fig. 16.16).

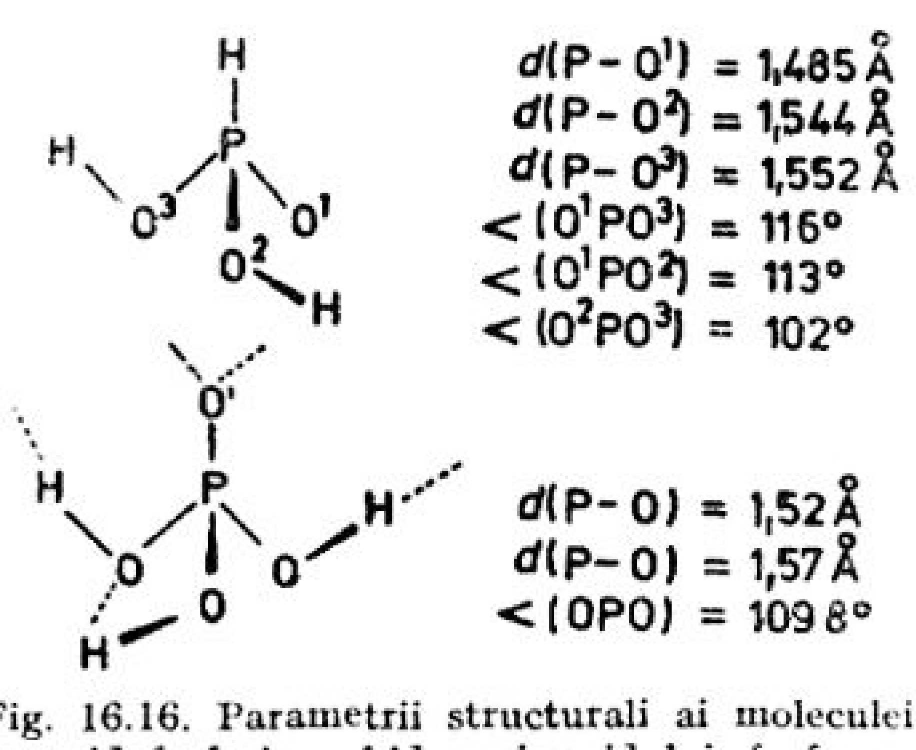


Fig. 16.16. Parametrii structurali ai moleculei de acid fosforic anhidru şi acidului fosforos, legături de hidrogen.

b) Este un *acid triprotic de tărie mijlocie*, stabil, fără caracter oxi-

dant, pînă la 350—400 °C (deosebire de acidul arsenic); la temperaturi mai ridicate este redus de metale la *NO* inferioare și reacționează cu SiO_2.

În soluție apoasă *disociază* în *trei trepte* cu $K_{a_1} = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$ și $pK_{a_1} = 1{,}96$; $K_{a_2} = 1{,}2 \cdot 10^{-7}$ și $pK_{a_2} = 6{,}92$ și $K_{a_3} = 1{,}8 \cdot 10^{-12}$ și $pK_{a_3} = 11{,}74$. Prima treaptă de disociere corespunde unui acid de tărie mijlocie, cea de a doua unui acid slab, iar cea de a treia unui acid foarte slab. Din această cauză dihidrogenfosfații alcalini (fosfații primari) au în soluție apoasă o reacție slab acidă, pH = 4,5, monohidrogenfosfații alcalini (fosfații secundari) o reacție slab bazică, pH = 9,5, iar fosfații neutri alcalini (fosfații terțiari) o reacție puternic alcalină, $pH = 12$.

Căldurile de neutralizare ale acidului fosforic au valorile: 14,80; 12,18 și 7,42 kcal/mol, indică o comportare diferită a celor trei hidrogeni ionizabili din moleculă.

Deși acid de tărie mijlocie, acidul fosforic, deplasează, la cald, acizi mai tari ca HNO_3, HX și chiar H_2SO_4 din sărurile lor, deoarece are o stabilitate însemnată la încălzire.

Încălzit peste 200 °C trece în acidul difosforic $H_4P_2O_7$ (16.9.7), iar peste 300 °C în acid metafosforic $(HPO_3)_n$, cu aspect sticlos (16.9.8).

Anhidru prezintă o conductibilitate ionică apreciabilă datorită autoionizării: $2H_3PO_4 \rightleftarrows H_4PO_4^+ + H_2PO_4^-$ și reacționează cu H_2SO_4, $HClO_4$ conc. și HF anhidru:

$$H_3PO_4 + H_2SO_4 \rightarrow H_4PO_4^+\,HSO_4^-;\quad H_3PO_4 + HClO_4 \rightarrow H_4PO_4^+ClO_4^-$$

c) Acidul fosforic ca și fosfații solubili *formează fosfați greu solubili*, cu ionii: Ag^+, Fe^{3+}, Bi^{3+}, Ce(IV), Ti(IV), Zr(IV), Th(IV), Pu(IV) etc., ionii Mg^{2+} în prezența ionului NH_4^+.

$$Na_2HPO_4 + MgCl_2 + NH_4OH \rightarrow MgNH_4PO_4 + 2NaCl + H_2O$$

Cu molibdatul de amoniu în mediu de HNO_3, la rece sau la ușoară încălzire, formează fosfomolibdatul de amoniu, precipitat cristalin, colorat în galben.

$$H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21HNO_3 \rightarrow (NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6] + 21NH_4NO_3 + 10H_2O$$

d) Anionul fosfat, PO_4^{3-}, *poate funcționa ca ligand în chimia coordinativă* și la formarea heteropoliacizilor (8.7.2.2).

3. *Fosfații*

Săruri ale acidului fosforic, fosfații sînt de tipul $M^IH_2PO_4$, *dihidrogenfosfații* sau *fosfații primari*, $Me_2^IHPO_4$, *monohidrogenfosfații* sau *fosfații secundari* și $Me_3^IPO_4$, *fosfații neutri* sau *terțiari*. Sînt substanțe solide, cristalizate cu *pt* ridicat, cu 1—12 H_2O, solubili în apă cei ai metalelor alcaline și de amoniu, restul greu sau insolubili. Reacția în soluție apoasă a fosfaților solubili este indicată la capitolul (9.3.1.4). La calcinare fosfații se comportă în felul următor:

— *Dihidrogen-fosfații (fosfații primari)* trec în metafosfați prin intermediul difosfaților;

$$2NaH_2PO_4 \xrightarrow[-H_2O]{} Na_2H_2P_2O_7 \xrightarrow[-H_2O]{} 2(NaPO_3)$$

— *Monohidrogenfosfații (fosfații secundari)* trec în difosfați (pirofosfați), iar *fosfații neutri* sînt stabili la calcinare. Fosfații care conțin în mole-

cula lor ionul amoniu, se comportă la calcinare cu o treaptă mai sus faţă de fosfatul de la care provine; această comportare explică utilizarea $NaHNH_4PO_4 \cdot 4H_2O$, numit şi *sare de fosfor*, în chimia analitică la obţinerea perlelor (metafosfaţi metalici) diferit colorate:

$$2Na_2HPO_4 \xrightarrow[-H_2O]{} Na_4P_2O_7; \quad 2Na_2NH_4PO_4 \rightarrow Na_4P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O$$

$$NaHNH_4PO_4 \rightarrow NaPO_3 + NH_3 + H_2O$$

Înlocuirea atomilor de oxigen din PO_4^{3-} cu atomi de fluor duce la obţinerea *fluorofosfaţilor,* derivaţi ai acizilor fluoro şi difluorofosforici $F_2PO(OH)_2$, $F_2PO(OH)$, utilizaţi frecvent în preparate dentare împotriva cariilor dentare.

16.9.5. INGRĂŞĂMINTE CHIMICE CU FOSFOR

Fosforul este un *component important al îngrăşămintelor chimice simple sau complexe* PN, PNK (1 : 0,85 : 1,7) cu sau fără adausuri de microelemente ca Mn, Zn, Cu, Mo, B, etc. În tabelul 16.7, *a* sînt indicate principalele îngrăşăminte chimice cu fosfor şi PN.

16.9.6. OXOACIZII FOSFORULUI DE TIPUL $H_4P_2O_n$ (n−5–8)

1. Se cunoaşte *acidul difosforos (pirofosforos)*, $H_4P_2O_5$, *acidul hipodifosforic*, $H_4P_2O_6$, *acidul difosforic (pirofosforic)* $H_4P_2O_7$, *acidul peroxodifosforic*, $H_4P_2O_8$ cu *NO*: +3 respectiv +4 şi +5. Obţinerea lor din sărurile respective alcaline are loc conform reacţiilor:

$$P_2O_n^{4-} + \begin{cases} \xrightarrow{+2Ba^{2+}} Ba_2P_2O_n \xrightarrow{+2H_2SO_4} H_4P_2O_n + 2BaSO_4 \\ \xrightarrow{+Pb^{2+}} Pb_2P_2O_n \xrightarrow{+2H_2S} H_4P_2O_n + 2PbS \end{cases}$$

Cu excepţia acidului *difosforos*, $H_4P_2O_5$, *acid diprotic* care conţine două legături P—H, ***restul** oxoacizilor* din această clasă sînt acizi *tetraprotici*, de *tărie mijlocie* şi *cu stabilitate superioară acidului fosforic.* Astfel, cele 4 constante de aciditate ale acidului hipodifosforic au valorile: $K_{a_1}=6,4 \cdot 10^{-3}$; $K_{a_2} = 1,5 \cdot 10^{-3}$; $K_{a_3} = 5,4 \cdot 10^{-8}$ şi $K_{a_4} = 9,4 \cdot 10^{-11}$, iar ale acidului difosforic: $K_{a_1} = 1,4 \cdot 10^{-1}$; $K_{a_2} = 3,2 \cdot 10^{-2}$; $K_{a_3} = 1 \cdot 7 \cdot 10^{-66}$ şi $K_{a_4} = 6,0 \cdot 10^{-9}$.

1. *Acidul hipodifosforos,* în *soluţie apoasă, la încălzire,* în prezenţă de acizi minerali suferă o reacţie de *dismutaţie,* care explică caracterul său oxido-reducător, predominînd caracterul reducător, inferior acidului fosforos.

$$H_4P_2O_6 + H_4P_2O_6 + 2H_2O \rightarrow 2H_3PO_4 + 2H_3PO_3$$

2. *Acidul hipodifosforic şi difosforic* pot fi formulaţi simetric $(HO)_2OP-PO(OH)_2$ sau asimetric $(HO)_2P-O-PO(OH)_2$, respectiv $(HO)_2OP-O-PO(OH)_2$ şi $H_4[(PO_4)(PO_3)]$:

În sprijinul formulării asimetrice a acidului difosforic pledează:

— obţinerea lui prin încălzirea la 100°C a unui amestec de acid fosforic şi acid metafosforic;

Tabelul 16.7, *a*

Îngrășăminte chimice cu fosfor și PN

Denumire	*Componente principale*	*Proprietăți*
1. Îngrășăminte cu fosfor. Superfosfatul	$Ca(H_2PO_4)_2H_2O$ + $2CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Pulbere sau granule gri-verzui; conține 16–18% P_4O_{10}. Umiditate maximă 15%. Aciditate liberă, max. 5%. Solubilitate 39,1g/l (25 °C).
Superfosfatul triplu	$Ca(H_2PO_4)_2H_2O$	Conține 46–50% P_4O_{10}. Acid fosforic liber 1,5–2%. Umiditate 2–4%. Solubil în apă; neghigroscopic.
Superfosfatul amonizat	$CaHPO_4 + NH_4H_2PO_4$	Conține 16–20% P_4O_{10}. Solubil în citrat de amoniu și 3–4% azot; nehigroscopic și neaglomerat.
Precipitatul	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	Conține 27–40% P_4O_{10}. Solubil în citrat de amoniu; nehigroscopic, neaglomerat.
Termofosfații alcalini		Conțin 18–29% P_4O_{10}, din care circa 95% solubile în citrat de amoniu. Nehigroscopic și neaglomerat.
2. Îngrășăminte complexe de tipul NP. Fosfatul dihidrogen amoniu	$NH_4H_2PO_4$	Conține 11–12% N, 60–61% P_4O_{10}.
Fosfatul monohidrogen amoniu	$(NH_4)_2HPO_4$	Conține 20–21% N și 51–53% P_4O_{10}.
Amofos	$(NH_4)H_2PO_4$ + $(NH_4)_2HPO_4$	Conținut variat de azot și fosfor în funcție proporția componentelor în amestec.
Sulfoamofos	Amofos + $(NH_4)_2SO_4$	Idem
Nitrofosul	Amofos + NH_4NO_3	Idem
Hecafosul	Nitrofos + uree	Idem

— comportarea la încălzire a $Ag_3NaP_2O_7$ sau esterilor organici care trec în fosfații și metafosfații respectivi;

— comportarea difosfatului de sodiu față de PCl_5, cînd se obține:

$$Na_4P_2O_7 + 3PCl_5 \rightarrow 4POCl_3 + NaPO_3 + 3NaCl$$

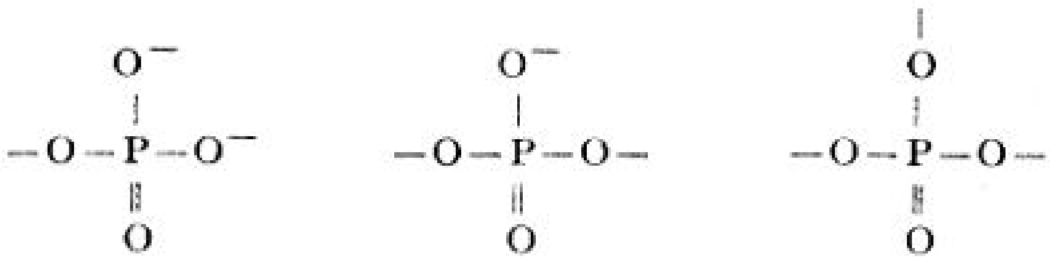
Difosfații acizi sînt solubili în apă și soluțiile lor au o reacție slab acidă; difosfații neutrii sînt insolubili în apă, exceptînd cei alcalini, ale căror soluții

au o reacţie slab alcalină. Difosfaţii greu sau insolubili în apă se dizolvă în exces de difosfaţi alcalini cu care formează complecşi solubili, de tipul: $M_8^I[M_2^{II}(P_2O_7)_3]$ şi $M_6^I[M_2^{III}(P_2O_7)_3]$, unde M(II) = Mg, Zn, Cd, Cu, Pb, Co, Ni, iar M(III) = Al, Fe.

16.9.7. OXOACIZII FOSFORULUI DE TIPUL $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$

1. *Acidul fosforic* manifestă o tendinţă însemnată de a elimina apă intermolecular şi a forma, prin condensare, *acizi polifosforici* de tipul $H_{n+2}P_n O_{3n+1}$, care conţin legături P—O—P. Asocierea grupărilor tetraedrice PO_4 cu formare de *polifosfaţi* sau *fosfaţi condensaţi* liniari sau ciclici, care conţin cel puţin o legătură P—O—P, este analoagă cu unirea tetraedrelor SiO_4 în silicaţi (17.9.2).

Polifosfaţii condensaţi conţin grupări terminale 1, mediane 2 şi ramificate 3.



1 2 3

2. *Fosfaţii condensaţi liniari neramificaţi* sînt de tipul $M_{n+2}^IP_nO_{3n+1}$ sau $(P_nO_{3n+1})^{(n+2)-}$ şi se clasifică în *oligofosfaţi* unde $n \leq 10$ şi *polifosfaţi* cînd $n > 10$ şi conţin una sau mai multe legături P—O—P. (figura 16.17 *a, b, c*.) Fosfaţii condensaţi care conţin ioni cu raze mici sînt uşor solubili în apă; solubilitatea lor scade cu creşterea razei ionice, cei cu raze ionice mari şi cu raportul O/P $\leq$ 3 sînt puţin solubili în apă, iar cei la care raportul O/P $\geq$ 3, hidrolizează uşor.

În cadrul oligofosfaţilor importanţă practică deosebită prezintă trifosfatul de sodiu.

a) *Trifosfatul de sodiu*, denumit şi *tripolifosfatul de sodiu*, $Na_5P_3O_{10}$, frecvent utilizat ca ***dedurizant al apelor, agent de chelatare în industria textilă, alimentară, a pielăriei, la flotarea minereurilor, agent de dispersie a vopselelor, în industria săpunurilor*** etc.

Se obţine prin calcinarea la 320—400°C a unui amestec de dihidrogen şi monohidrogen fosfat de sodiu, în proporţie de 1 : 2.

$$NaH_2PO_4 + 2Na_2HPO_4 \rightarrow Na_5P_3O_{10} + 2H_2O$$

2. *Polifosfaţii cu n ridicat*, care conţin lanţuri infinite se mai numesc *metafosfaţi* şi pot fi clasificaţi în: *polifosfaţi sticloşi* ca *sarea lui* G r a h a m, cu $n = 600-10^6$ şi *polifosfaţi cristalini*, ca *sarea lui* M a d d r e l şi *sarea lui* K u r r o l, cu $n = 300-10^4$. Se pot obţine din dihidrogenfosfatul de sodiu, conform schemei indicate în figura 16.17, *d*.

3. *Fosfaţii condensaţi ciclici* numiţi şi *metafosfaţi ciclici* sînt de tipul $M_n^IP_nO_{3n}$ sau $(P_nO_{3n})^{n-}$, unde $n \geq 3$. Aplicaţii practice prezintă *hexametafosfatul de sodiu* $(NaPO_3)_6 = Na_6P_6O_{18}$ la forarea sondelor pentru micşorarea vîscozităţii noroaielor petrolifere, dedurizarea apelor, ca urmare a chelatării ionilor Ca^{2+}, Mg^{2+}, industria alimentară etc.

În ţara noastră se prepară la Valea Călugărească.

Structura metafosfaţilor ciclici este indicată în figura 16.18.

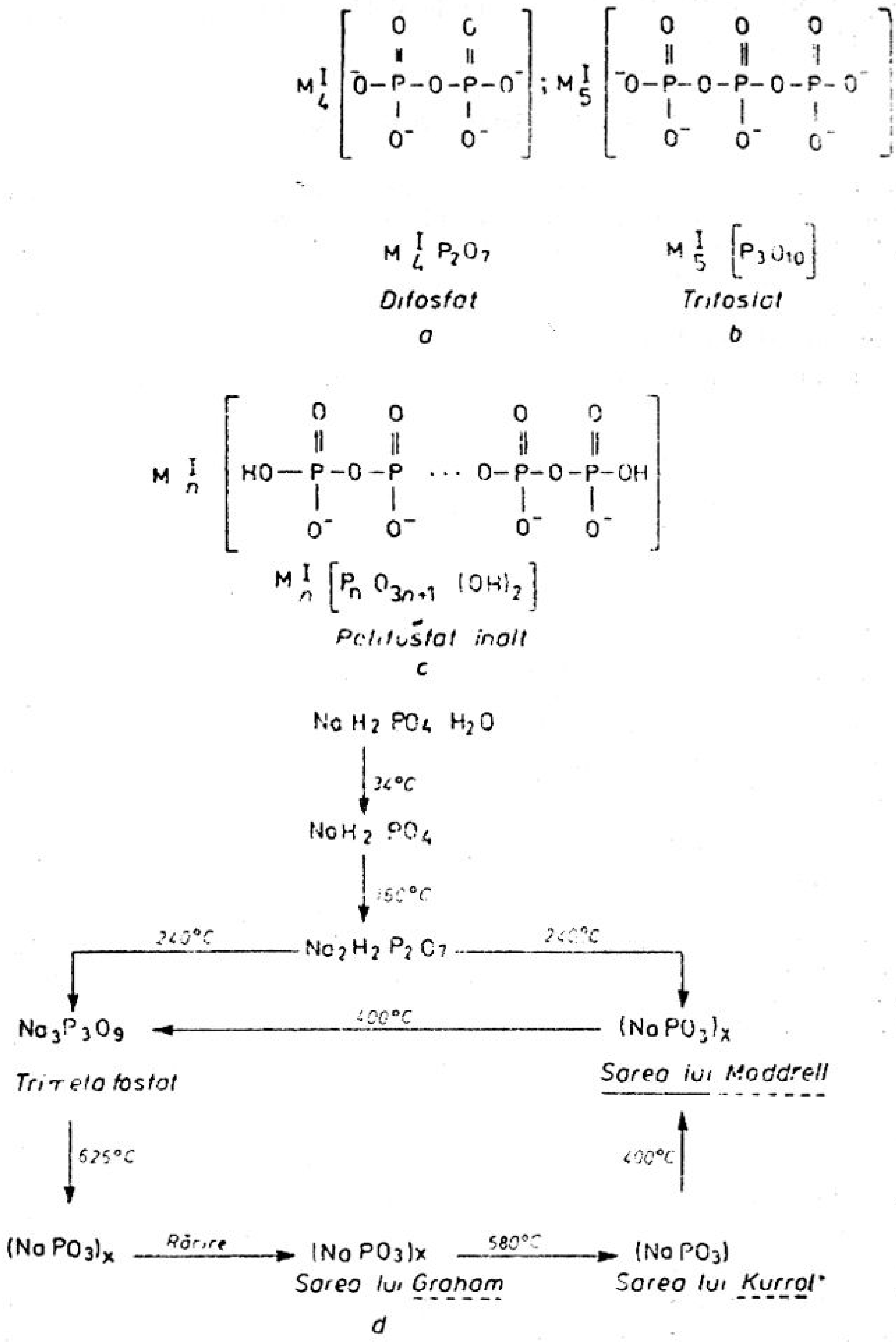


Fig. 16.17. Structura şi schema obţinerii unor polifosfaţi:

a — $M_4^I P_2O_7$; *b* — $M_5^I [P_3O_{10}]$; *c* — $M_n^I [P_nO_{3n+1}(OH)_2]$; *d* — schema obţinerii unor polifosfaţi.

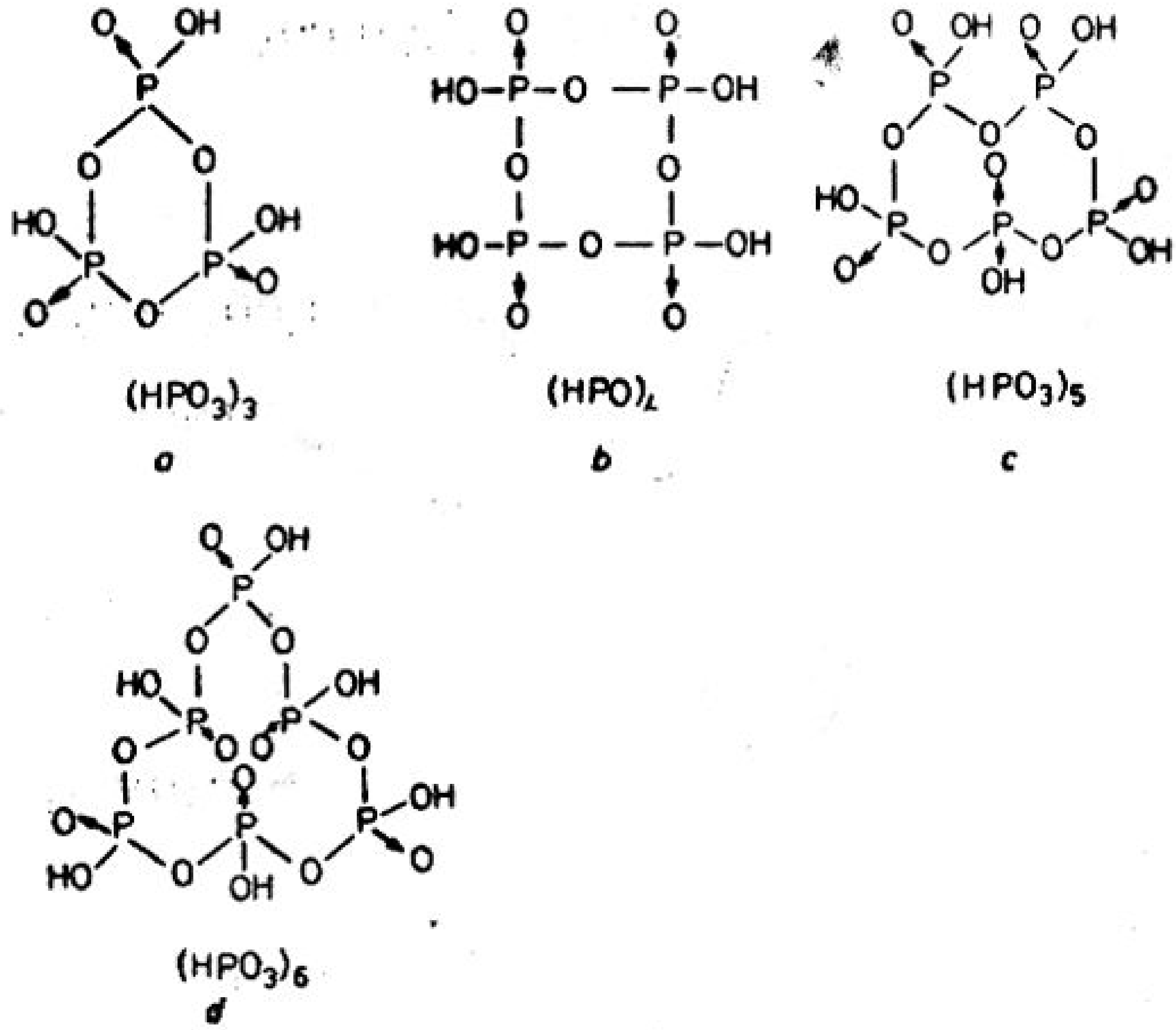


Fig. 16.18. Structura metafosfaților ciclici:

a — acidul trimetafosforic; *b* — acidul tetrametafosforic; *c* — acidul pentametafosforic; *d* — acidul hexametafosforic.

16.10. COMBINAȚIILE FOSFORULUI CU HALOGENII ȘI CU AZOTUL

16.10.1. HALOGENURILE DE FOSFOR

Fosforul formează *trihalogenuri* de tipul PX_3 simple sau mixte, *pentahalogenuri*, de tipul PX_5, simple sau mixte, *difosfortetrahalogenuri* de tipul, P_2X_4 și *oxohalogenuri*, de tipul, X_3PO.

Trihalogenurile simple se obțin prin sinteză directă din elemente, iar *pentahalogenurile* prin acțiunea halogenilor asupra trihalogenurilor.

Sînt *compuși covalenți, exotermi*, a căror energie de legătură $P-X$ și stabilitate scade cu creșterea lui Z de la PX_3 la PX_5, care disociază termic în PX_3 și X_2, manifestînd un caracter halogenat (oxidant).

Hidrolizează ușor formînd ca produși finali H_3PO_3 și HX în cazul PX_3, respectiv H_3PO_4 și HX în cazul PX_5.

Trihalogenurile, cu excepția PI_3, pot funcționa ca donare de electroni față de oxigen, sulf, halogeni formînd POX_3, PSX_3 și PX_5.

Față de molecule deficitare în electroni funcționează ca *baze* L e w i s $\overset{(+)}{F_3P} \rightarrow \overset{(-)}{BH_3}$. Trihalogenurile, mai ales PF_3, pot înlocui parțial sau total moleculele de CO din carbonili metalici, de exemplu: $[Ni(CO)_{4-x}(PX_3)_x]$.

Triclorura de fosfor, PCl_3, formează cu amoniacul lichid un compus de adiție $PCl_3 \cdot 5NH_3$, care la încălzire trece într-un compus macromolecular tridimensional, *fosfonitrilul* $(P \equiv N)_n$.

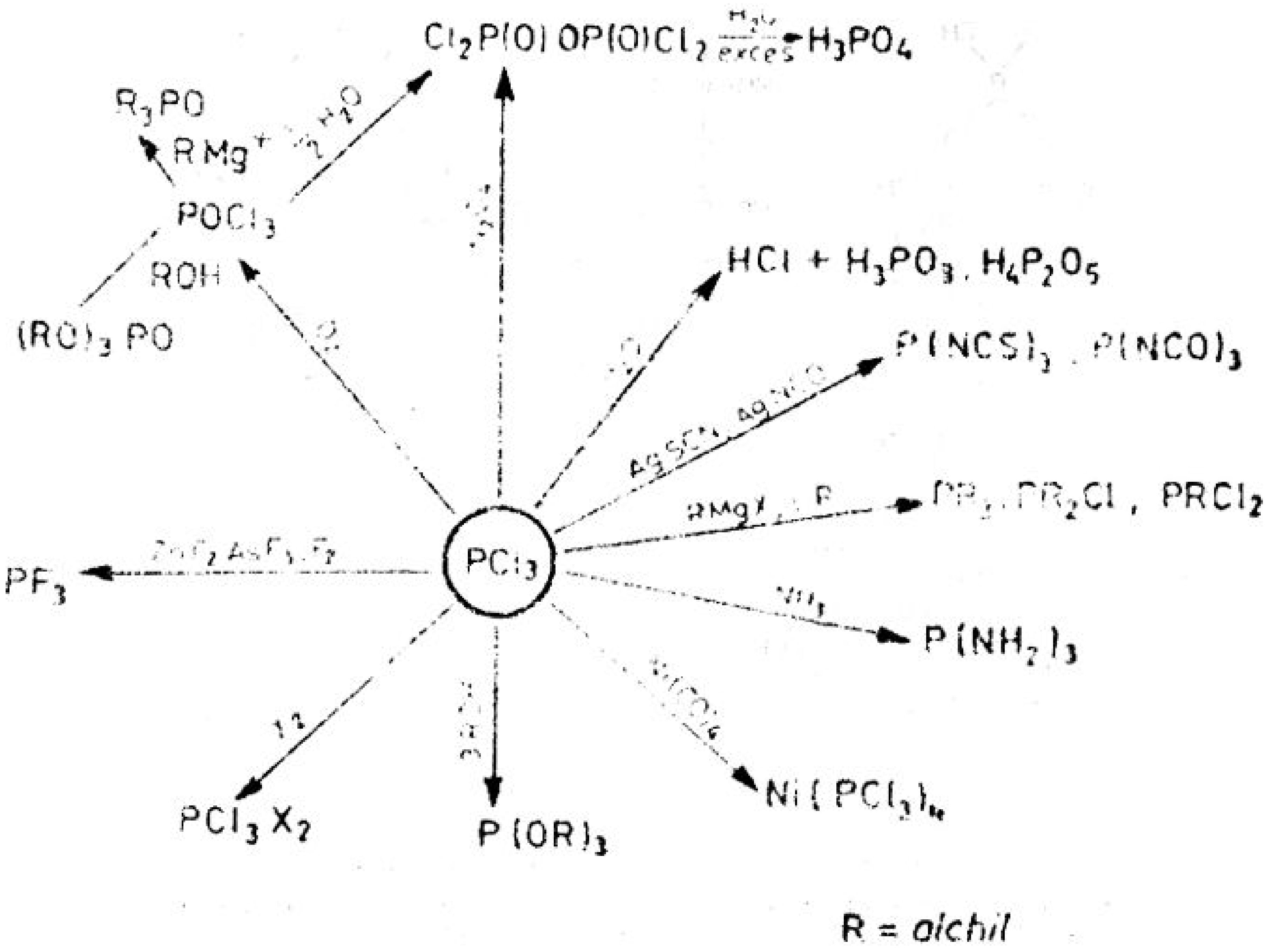


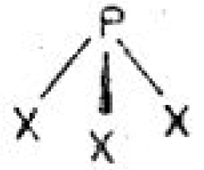
Fig. 16.19. Reacţii mai importante ale PCl_3.

Reacţiile mai importante ale PCl_3, unele tipice şi pentru alţi compuşi de tipul EX_3 sau EOX_3 sînt redate în figura 16.19, iar parametrii structurali ai PX_3 în figura 16.20.

Pentahalogenurile manifestă caracter de *acid* L e w i s, care scade de la PF_5 la PBr_5 şi formează $[PX_6]^-$; acidul $H[PF_6]$ este tare, stabil, iar sărurile respective au o solubilitate analoagă percloraţilor.

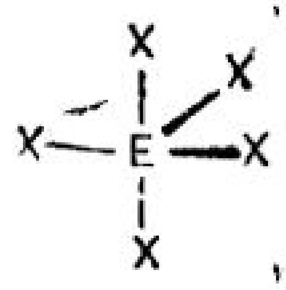
În stare cristalizată PCl_5 şi PBr_5 au o structură ionică: $PCl_4^+ PCl_6^-$ şi $PBr_4^+ Br^-$. În stare gazoasă PX_3 au structura unor piramide cu bază triunghiulară cu atomul P în vîrf, iar pentahalogenurile structura unor bipiramide trigonale [*hibridizare* sp^3d).

Unele constante fizice a halogenurilor şi oxohalogenurilor fosforului sînt trecute în tabelul 16.8 şi figura 16.21.



X	d(P–X) Å	<(XPX)
F	1,52	104°
Cl	2,00	102°
Br	2,23	100°
I	2,47	98°

Fig. 16.20. Parametrii structurali ai PX_3.



E	X	d(E–X) Å
P	F	1,57
P	Cl	2,04
Sb	Cl	2,31
		2,43

Fig. 16.21. Parametrii structurali ale unor pentahalogenuri de P şi Sb.

Tabelul 16.8

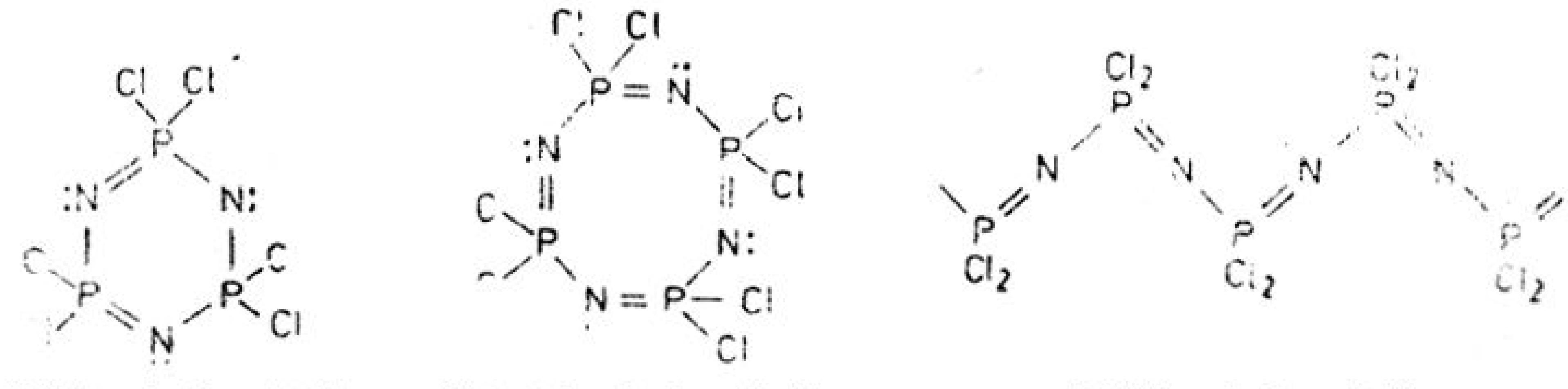
Halogenuri și oxohalogenuri ale fosforului

Compus	PF_3	PCl_3	PBr_3	PI_3	PF_5	PCl_5	PBr_5	POF_3	$POCl_3$	$POBr_3$	POF_2Cl	$POFCl_2$
pt, °C	−151	−94	−41	61	−93,8	159	83,8	−39,5	1,25	56	−96,4	−80,1
pf, °C	−95	73	173	—	−84,5	Sublimează	Sublimează	−40	107	189,5	3,1	52,9
$\widehat{OPX}$ (grade)	−104	102	100	98	—	—	—	109,5	106	108	106	106
d(P—O), Å	—	—	—	—	—	—	—	1,55	1,45	1,41	1,55	1,55
d(P—X), Å	1,52	2,00	2,23	2,47	1,57	2,04	—	1,51	2,02	2,06	1,51* 2,02**	1,51* 2,02**

*(P—F) ; **(P—Cl)

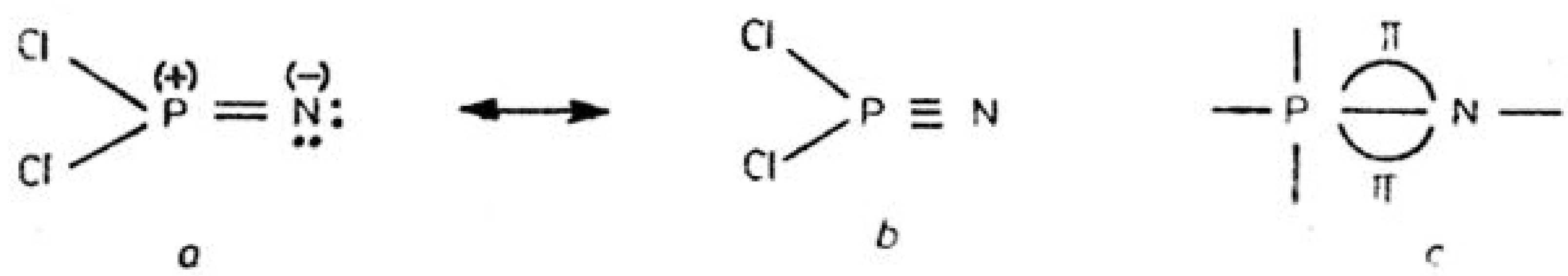
16.10.2. COMBINAȚII ALE FOSFORULUI CU AZOTUL. CLOR-FOSFOR-NITRILII (FOSFAZENI)

Prin încălzirea la 120—150 °C a PCl_5 cu NH_4Cl în solvenți de derivați halogenați ai hidrocarburilor, se obțin o serie de produși cu compoziția (Cl_2PN) ($n=3-7$). Pot avea o structură de trimer ciclic *a*, tetramer ciclic *b*, de oligomer sau polimer *c*, ultimul cu proprietăți asemănătoare cauciucului în privința elasticității, rezistenței mecanice, îmbibare în solvenți etc.



Tri(clor-fosfor-nitril) *a*   Tetra(clor-fosfor-nitril) *b*   Poli(clor-fosfor-nitril) *c*

Monomerul poate fi reprezentat prin structurile *a*, *b* și *c*, cu legături p_π-d_π, spre deosebire de benzen cu legături p_π-p_π.



a   *b*   *c*

16.11. ARSENUL, STIBIUL ȘI BISMUTUL

16.11.1. STĂRI ALOTROPICE ȘI PROPRIETĂȚI

1. *Arsenul*, ca și fosforul prezintă două forme alotrope, în raport de monotropie: ***arsenul cenușiu sau metalic***, stabil în stare solidă la orice temperatură și ***arsenul galben***, instabil.

Arsenul cenușiu sau metalic formează cristale hexagonale, argintii, lucioase, ușor casabile, însolubile în apă, CS_2 sau alți solvenți; are o rețea stratificată în care fiecare strat este format din două planuri paralele de atomi, astfel încît fiecare atom este legat covalent cu alți atomi mai apropiați în același plan și de 3 atomi din planul vecin, mai depărtați, la 3.15 Å. Prezintă o conductibilitate electrică inferioară metalelor.

Încălzit în absența aerului, la presiune normală, sublimează la 633°C, iar sub presiune de 76 at, se topește la 817°C. Vaporii de arsen au o culoare galbenă, miros de usturoi, sînt foarte toxici și alcătuiți din molecule tetraatomice, As_4, cu structură tetraedrică ca și P_4, cu $d_{(Sb-Sb)} = 2{,}44$ Å. Peste 1325°C As_4 disociază în As_2, iar peste 1700°C, în atomi.

Arsenul galben, analog fosforului alb, se obține prin condensarea bruscă, în aer lichid, a vaporilor; este solubil în CS_2, $d = 1{,}97$, puțin stabil, transformîndu-se ireversibil, în arsenul cenușiu.

2. *Stibiul sau antimoniul* formează o formă metalică, alb-argintie, cu structură hexagonală, izomorfă cu cea a As și o rețea stratificată de același tip, cu $d_{(As-As)} = 2{,}07$ Å în același plan și 3,37 Å în planuri paralele.

Stibiul galben constituie forma alotropică nemetalică, nestabilă, analoagă As galben.

3. *Bismutul*, metal alb, lucios, cu nuanță roșiatică, cu rețea cristalină izomorfă cu cea a As, Sb, cu $d_{(Bi-Bi)}$ din același plan 3,10 Å și din planuri paralele 3,47 Å și o conductibilitate electrică de 1,4% din cea a argintului, nu formează forme alotrope.

Unele constante fizice ale acestor elemente sînt prezentate în tabelul 16.1.

16.11.2. PROPRIETĂȚI CHIMICE

Completarea octetului prin ionizare și formare de legături covalente, vezi 16.1.2. Funcționează cu *NO*: -3 în compușii de tip EH_3 sau ER_3, $+3$ în EX_3, E_2O_3, $E(OH)_3$ și $+5$ în EX_5, pentoxizi, oxoacizii și oxosărurile corespunzătoare.

Elementele As, Sb și Bi au o reactivitate inferioară fosforului și reacționează în mod analog cu nemetalele (halogeni, oxigen, sulf); cu hidrogenul nu reacționează direct.

Arsenul formează cu metalele alcaline și alcalino-pămîntoase arseniuri ionice, în timp ce compușii analogi ai stibiului și mai ales ai bismutului au mai mult caracter de aliaje.

În seria electrochimică sînt situate între hidrogen și cupru și au potențial normal pozitiv, $E_0 = 0{,}34$ (As), 0,46 (Sb), 0,39 (Bi), din care cauză reacționează numai cu oxoacizi cu caracter oxidant (H_2SO_4 conc., HNO_3, HXO_n, peroxoacizi, topituri oxidante alcaline ($KClO_3$, KNO_3, peroxizi, superoxizi, peroxosăruri în prezență de hidroxizi sau carbonați alcalini).

$$3As_4 + 20HNO_3 + 8H_2O \rightarrow 12H_3AsO_4 + 20NO; \quad As_4 + 6H_2SO_4 \rightarrow As_4O_6 + 6SO_2 + 6H_2O$$

Stibiul și bismutul se dizolvă în H_2SO_4 conc. și HNO_3 cu formarea sulfaților și azotaților corespunzători, ceea ce indică caracterul lor electropozitiv:

$$2E + 6H_2SO_4 \rightarrow E_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O; \quad E + 4HNO_3 \rightarrow E(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$$

$$(E = Sb,\ Bi)$$

Arsenul reacționează cu hidroxizii alcalini și formează:

$$8As + 9KOH + 3H_2O \rightarrow 3K_3AsO_4 + 5AsH_3$$

16.12. HIDRURILE FOSFORULUI, ARSENULUI, STIBIULUI ŞI BISMUTULUI

1. *Preparare. Fosforul, arsenul, stibiul şi bismutul formează cu hidrogenul,* pe cale indirectă ***hidruri*** de tipul EH_3 (E = As, Sb, Bi). Ele pot fi obţinute prin acţiunea hidrogenului în stare născîndă asupra compuşilor oxigenaţi corespunzători:

$$E_2O_3 + 6Zn + 12HCl \rightarrow 2EH_3 + 6ZnCl_2 + 3H_2O; \quad Na_3AsO_4 + 4Zn + 11HCl \rightarrow$$

$$\rightarrow AsH_3 + 3NaCl + 4ZnCl_2 + 4H_2O$$

Obţinerea hidrogenului fosforat este indicată în (16.9.2)

2. *Proprietăţi.* Sînt compuşi covalenţi cu hibridizare sp^3 cu o pereche de electroni neparticipanţi şi *configuraţie* spaţială de *piramidă triunghiulară, uşor turtită,* analoagă amoniacului, cu $\widehat{HPH} = 93{,}7°$.

Din punct de vedere chimic au caracter reducător superior amoniacului şi caracter acido-bazic inferior.

a) Caracterul reducător creşte de la PH_3 la BiH_3, în timp ce stabilitatea termică scade în acelaşi sens. Astfel, la încălzire disociază termic în elementele respective la 440°C (PH_3), 230°C (AsH_3), 100°C (SbH_3), iar BiH_3 chiar la temperatura ordinară; reacţia este utilizată în scop analitic (*proba* M a r s c h) în cazul AsH_3 şi SbH_3; pata de arsen depusă sub forma unei oglinzi negre, este solubilă în hipoclorit de sodiu, iar cea de stibiu în polisulfură de amoniu:

$$2As + 5NaClO + 3H_2O \rightarrow 2H_3AsO_4 + 5NaCl$$

Ard în oxigen cu o flacără albastră (AsH_3) sau verde (PH_3, SbH_3) trecînd în oxizii respectivi de tipul E_2O_3 sau P_4O_{10}.

Reduc ionii metalelor nobile la elementele respective, iar X_2 la HX, Mn(VII) la Mn(II), Cr(VI) la Cr (III), HNO_3 la NO, etc.

$$6AgNO_3 + SbH_3 + 3H_2O \rightarrow 6Ag + H_3SbO_3 + 6HNO_3 \quad (E = P, As)$$

$$8KMnO_4 + 5AsH_3 + 12H_2SO_4 \rightarrow 5H_3AsO_4 + 8MnSO_4 + 4K_2SO_4 + 12H_2O$$

b) Caracterul acid (cedează protoni) este inferior amoniacului, din care cauză nu pot adiţiona ionii de hidrogen ai apei pentru a forma ionul EH_4^+ (E = P, As, Sb), necunoscuţi în condiţii obişnuite. Ionul fosfoniu PH_4^+ se formează numai prin adiţia ionilor de hidrogen ai acizilor protici la perechea de electroni neparticipanţi ai PH_3; stabilitatea sărurilor de fosfoniu $[PH_4]X$ (X = Cl, Br, I) $<$ $[NH_4]X$, creşte cu Z al halogenului.

Sărurile de *arsoniu şi stiboniu,* cunoscute, sînt de tipul $[ER_4]X$, în care R = radicali organici.

Caracterul bazic al acestor hidruri este inferior amoniacului, din care cauză se întîlnesc mult mai rar ca liganzi în chimia coordinativă; EH_3 şi ER_3 (E = P, As, Sb) pot înlocui CO în carbonilii metalici, formînd carbonili substituiţi.

Unele proprietăţi ale acestor hidruri sînt trecute în tabelul 16.13.

16.13. OXIZII ȘI OXOACIZII ARSENULUI, STIBIULUI ȘI BISMUTULUI

Arsenul, stibiul și bismutul formează *cu oxigenul oxizi* de tipul:

$$E_4O_6,\ E_4O_{10},\ Bi_2O_3 \text{ și } Bi_2O_5.$$

16.13.1. OXIZII DE TIPUL E_4O_6

Obținuți prin *încălzirea elementelor în aer* sau *prin prăjirea sulfurilor* respective, sînt substanțe solide, cristalizate, incolore sau slab gălbui (Bi_2O_3).

Solubilitatea lor în apă scade de la trioxidul de arsen (1.7%) la trioxidul de bismut insolubil. La încălzire As_4O_6 sublimează; Sb_4O_6 (*pt* 656°C, *pf* 1456°C) și Bi_2O_3 (*pt* 860°C) la încălzire se colorează în galben, respectiv în roșu-brun.

As_4O_6 și Sb_4O_6 *sînt polimorfi.*

Oxidul de arsen (III), As_4O_6 *formează trei modificații cristaline: forma cubică metastabilă* cu *pt* 275,1°C, *pf* 451°C și *forma monoclinică, stabilă,* cu *pt* 312°C, *pf* 500°C. Se cunoaște și o *modificație amorfă*, cu aspectul sticlei, cu $d = 3{,}71$, stabilă peste 310°C, cu solubilitate superioară, care în timp se transformă, de la exterior spre interior, în forma cubică, luînd aspectul porțelanului, de unde și denumirea de *anhidridă porțelanoasă.*

Structura As_4O_6 este analoagă cu cea a P_4O_6 (16.8.1) cu $d(As-As) = 3{,}20$ Å, $d(As-O) = 1{,}80$ Å, $\widehat{AsOAs} = 126° \pm 3$ și $\widehat{OAsO} = 100 \pm 1{,}5$.

Oxidul de stibiu (III), Sb_4O_6 *formează o modificație cristalină cubică* cu structură analoagă P_4O_{10} și As_4O_6 și *una rombică, enantiotrope* cu punct de transformare la 570°C. Modificația rombică *(valentinitul)*, conține lanțuri duble infinite (fig. 16.22).

Din punct de vedere *chimic* au *caracter amfoter* (As_4O_6, S_4O_6) și *caracter bazic* Bi_2O_3, precum și *caracter oxido-reducător.*

La As_4O_6 predomină caracterul acid, iar la Sb_4O_6 cel bazic:

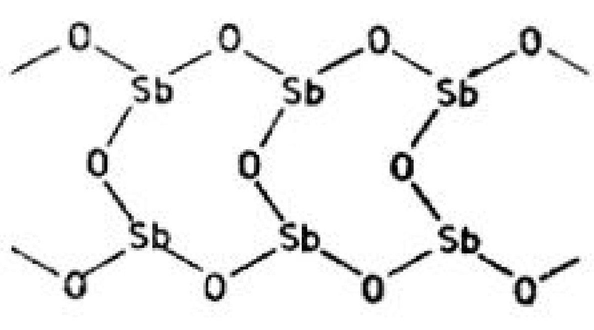
$$6H_2O + 4Na_3AsO_3 \xleftarrow{+12NaOH} + As_4O_6 \xrightarrow{+12HCl} 4AsCl_3 + 6H_2O$$

Au *caracter oxido-reducător*, pot cîștiva 3 sau 6 electroni, reducîndu-se la elementele respective sau EH_3 *(caracter oxidant)* sau pot ceda doi electroni, oxidîndu-se la compuși cu NO maxim + 5 *(caracter reducător)*, care scade de la As_4O_6 la Bi_2O_3. De exemplu:

$$E_4O_6 + 12Zn + 24HCl \rightarrow 4EH_3 + 12ZnCl_2 + 6H_2O$$

$$As_4O_6 + 4Fe^{3+} + 10H_2O \rightarrow 4H_3AsO_4 + 4Fe^{2+} + 8H^+;$$

$$3As_4O_6 + 8HNO_3 \rightarrow 3As_4O_{10} + 8NO + 4H_2O$$



d (Sb–O) = 2,00 Å
$<$ (SbOSb) = 129°
$<$ (OSbO) = 115°

Fig. 16.22. Parametrii structurali ai moleculei Sb_4O_6 *(valentenitul)*.

Oxidarea As_4O_6 la As_4O_{10} poate fi făcută chiar și de către iod, cînd se lucrează în prezență de $NaHCO_3$, pentru a deplasa echilibrul reacției de la stînga la dreapta.

$$As_4O_6 + 4I_2 + 10H_2O \rightleftarrows 4H_3AsO_4 + 8HI$$

Acidul azotic și sulfuric concentrat formează cu Sb_4O_6 și Bi_2O_3 azotații (sulfații) respectivi.

16.13.2. OXIZII DE TIPUL E_4O_{10}

Se obțin prin oxidarea trioxizilor, deshidratarea oxoacizilor corespunzători, sau prin acțiunea acidului azotic concentrat asupra As și Sb sau bismutatului (V) de sodiu.

Sînt substanțe solide, cu stabilitate mică, mult inferioară trioxizilor, care scade de la As_4O_6 la Bi_2O_5; în același sens scade solubilitatea în apă și crește caracterul lor oxidant. Din punct de vedere *chimic* au *caracter de anhidride* ale acizilor A_3AsO_4, $H[Sb(OH)_6]$, respectiv $HBiO_3$ și *caracter puternic oxidant*, care crește de la As_4O_{10} la Bi_2O_5. Astfel As_4O_{10} oxidează iodurile la iod, în timp ce Sb_4O_{10} și Bi_2O_5 chiar și clorurile la clor.

$$As_4O_{10} + 20\,HI \rightarrow 4AsI_3 + 4I_2 + 10H_2O; \quad Sb_4O_{10} + 20HCl \rightarrow 4SbCl_3 + 4Cl_2 + 10H_2O$$

16.13.3. OXOACIZII As(III), Sb(III) ȘI Bi(III)

As_4O_6 și Sb_4O_6, oxizi cu caracter amfoter, le corespund oxoacizii H_3AsO_3, $HAsO_2$ și $HSbO_2$; Bi_2O_3 este un oxid cu caracter bazic, căruia îi corespunde hidroxidul de bismut, $Bi(OH)_3$.

16.13.3.1. ACIDUL ARSENIOS, H_3AsO_3, ARSENIȚI

Acidul arsenios formulat și sub forma metaacidului AsO(OH) sau hexahidroxoacidului $H_3[As(OH)_6]$, sau $[As(OH)_3(H_2O)_3]$, nu a fost separat în stare liberă, ci numai sub formă de săruri, *arseniți*, de tipul $M^I_3AsO_3$, $M^I_2HAsO_3$, $M^IH_2AsO_3$ sau *metaarseniți*, de tipul M^IAsO_2. Are un *caracter amfoter*, predominînd *caracterul acid*, cu $K_{a_1} = 2 \cdot 10^{-10}$, $K_{a_2} = 7 \cdot 10^{-13}$ și $K_{a_3} = 4 \cdot 10^{-14}$;

$$pH > 6 \; H^+ + AsO(OH)_2^- \rightleftarrows H_3AsO_3 \rightleftarrows As(OH)_2^+ + HO^- \quad (pH < 4).$$

La pH 4,61 (punct izoelectric) concentrația ionilor pozitivi și negativi este egală, solubilitatea amfolitului este minimă și se găsește sub formă neionizată.

$$2As(OH)_2^+ + 2As(OH)_2O^- = As_4O_6 + 4H_2O.$$

În soluții diluate există ca *monomer*, iar în soluții concentrate (0,2 mol/l) sub *forme condensate; dimetaarsenios* $H_2As_2O_4$ sau *trimetaarsenios* $H_3As_3O_6$ și *piroarsenios* $H_4As_2O_5$.

Acidul arsenios, ca și arseniții au *caracter oxido-reducător* și se comportă analog cu As_2O_3 (16.13.1.).

Arseniții sînt săruri stabile, incolore sau colorate cele ale metalelor tranziționale; solubilitatea lor scade de la cei ai metalelor alcaline, ușor solubile la cei ai metalelor alcalino-pămîntoase, mai puțin solubile și ai metalelor tranziționale, greu sau insolubile. Arseniții solubili au în soluție apoasă o reacție alcalină, din cauza hidrolizei.

Arsenitul trisodic suferă, la încălzire, o reacție de dismutație și trece în arseniatul trisodic și As sau Na_3As.

Mulți arseniți derivă de la acidul metaarsenios și sînt de tipul M^IAsO_2.

16.13.3.2. ACIDUL ANTIMONIOS (STIBIOS)

Trioxidul de stibiu se dizolvă în hidroxizi alcalini, formînd *metaantimoniți* de tipul M^ISbO_2 sau *hidroxiantimoniți*, $M^I[Sb(OH)_4]$ ușor hidrolizabili. Acidularea acestora nu este însoțită de eliberarea acidului antimonios, neizolat, ci a oxidului și apă.

Acidul metaantimonios (stibios), admis convențional, disociază conform schemei, fie ca acid, fie ca bază, formînd cationul $(SbO)^+$, *antimonil (stibil)*:

$$H^+ + SbO_2^- \leftrightarrows HSbO_2 \rightleftarrows (Sb=O)^+ + HO^-$$

Soluțiile antimoniților au un caracter reducător puternic, superior arseniților, reduc ionii metalelor mobile la metalele respective, cromații la Cr(III), Mn(VII) la Mn(II), HXO_n și XO_2^- la HX sau MX, HNO_3 la NO etc.

16.13.3.3. HIDROXIDUL DE BISMUT, $Bi(OH)_3$

Obținut prin acțiunea hidroxizilor solubili asupra sărurilor solubile ale Bi^{3+}, este solubil numai în acizi, nu și în baze, spre deosebire de Sb(III). Încălzit la 100°C, pierde o moleculă de apă și se transformă în BiO(OH); la temperaturi mai înalte se deshidratează complet și trece în Bi_2O_3.

16.13.4. **OXOACIZII As(V), Sb(V) ȘI Bi(V)**

16.13.4.1. ACIDUL ARSENIC, H_3AsO_4, ARSENIAȚI

Obținut prin oxidarea trioxidului de arsen cu acid azotic concentrat, apă de clor etc., acidul arsenic formează cristale incolore hidratate $H_3AsO_4 \cdot 1/2H_2O$, ușor solubile în apă.

Din punct de vedere al proprietăților chimice se aseamănă cu acidul fosforic, de care se deosebește prin stabilitatea sa termică inferioară și caracterul său slab oxidant.

— *Este un acid triprotic*, aproximativ de aceeași tărie cu acidul fosforic, avînd: $K_{a_1} = 5 \cdot 10^{-3}$; $K_{a_2} = 8{,}3 \cdot 10^{-7}$ și $K_{a_3} = 3 \cdot 10^{-12}$:

— *Arseniații sînt izomorfi cu fosfații*; solubili cei ai metalelor alcaline și de amoniu, restul greu sau insolubili în apă. În soluție apoasă și la calcinare se comportă analog cu fosfații corespunzători (16.9.5).

Deoarece legătura As—O—As este mai puțin stabilă și ușor hidrolizabilă, comparativ cu legătura P—O—P, nu se cunosc tri și tetraarseniați ciclici.

— *Reacționează în mod analog acidului fosforic sau fosfaților* solubili, cu Mg^{2+} în mediu amoniacal, cu $(NH_4)_2MoO_4$ în mediu de HNO_3 la fierbere, cu ionii Ag^+, Fe^{3+}, Bi^{3+} formînd: $MgNH_4AsO_4$, precipitat cristalin alb, $(NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6]$, precipitat galben, Ag_3PO_4, precipitat brun-șocolat, $FeAsO_4$ și $BiAsO_4$, precipitate brune, utilizate în scop analitic.

— As(V) *poate înlocui* P(V) *în structurile macromoleculare* ale fosfaților condensați formînd *poliarsenofosfații* în care atomii de fosfor și de arsen alternează cu cei de oxigen.

— *Acidul arsenic* are un *caracter oxidant slab* și poate fi redus de către agenți reducători la AsO_2^-, As sau AsH_3.

Reacția de oxidare a HCl la clor și a iodurilor la iod sînt reversibile; în ultimul caz se lucrează în prezența $NaHCO_3$, care neutralizează ionii de hidrogen pe măsură ce se formează. Hidrogenul în stare născîndă reduce acidul arsenic și arseniții la AsH_3.

Se cunosc și *diarseniați* $Me^I_4As_2O_7$, *triarseniați* $M^I_5As_3O_{10}$, *metaarseniați* M^IAsO_3, și *polimetaarseniați* $(M^IAsO_3)_x$, analoage compușilor similari ai fosforului, dar cu stabilitate inferioară; în soluție apoasă anionii respectivi nu sînt stabili; hidrolizează ușor și se transformă în AsO_4^{3-}.

16.13.4.2. ACIDUL HEXAHIDROXOSTIBIC $H[Sb(OH)_6]$

Pentaoxidul de stibiu Sb_4O_{10} este foarte greu solubil în apă, totuși înroșește hîrtie de turnesol, ceea ce indică prezența unui *acid antimonic (stibic)*, probabil $H[Sb(OH)_6]$, care nu a putut fi izolat. Prin topirea Sb_4O_{10} cu KOH și recristalizarea topiturii din puțină apă, se obține $K[Sb(OH)_6]$, cristalizat. Sarea de sodiu, $Na(Sb(OH)_6]$ este greu solubilă; ionul $[Sb(OH)_6]^-$ are o structură octaedrică *(hibridizare sp^3d^2)*, cu $d_{(Sb-O)} = 1{,}97$ Å.

În funcție de mediu se poate condensa și formează anioni polihidroxidați ca: $[Sb_2O_6(OH)]^{3-}$, $[HSb_6^VO_{17}]^{3-}$, $[Sb_5^VO_{14}]^{3-}$.

Prin topirea Sb_4O_{10} cu cantități anumite de oxizi alcalini sau alcalino-pămîntoși se obțin *antimoniați* de tipul: M^ISbO_3, $M^I_3SbO_4$ și $M^{II}_2Sb_2O_7$.

Acidul antimonic este un acid slab, antimoniații solubili hidrolizează ușor în soluție apoasă și au în mediu acid un caracter oxidant (deosebire de fosfați).

$$H[Sb(OH)_6] + 2e^- + 3H^+ \rightarrow SbO^+ + 5H_2O; \quad E_0 - 0{,}7 \text{ V}. \tag{16.16}$$

16.13.4.3. ACIDUL BISMUTIC, $HBiO_3$

Se obține prin oxidarea electrochimică sau chimică a Bi_2O_3 sau $Bi(OH)_3$ suspendat în hidroxizi alcalini cu oxidanți puternici (Cl_2, Br_2).

$$Bi_2O_3 + 2Cl_2 + 6KOH \rightarrow 2KBiO_3 + 4KCl + 3H_2O$$

Pulbere roșie, brună, cu $d = 5{,}10$, care la încălzire la 130 °C se deshidratează formînd Bi_2O_5, care încălzit la 250 °C se transformă în Bi_2O_3 și O_2.

Bismutații sînt puțin stabili și au un *caracter puternic oxidant*, apropiat de cel al peroxodisulfaților.

$$NaBiO_3 + 6H^+ + 2e^- \rightleftarrows Bi^{3+} + Na^+ + 3H_2O; \ (16.17) \quad E_0 = 1{,}72 \text{ V la } pH = 0;$$

Oxidează Mn(II) la Mn(VII), Cr(III) la Cr(VI), Cl^- la Cl_2, Ce(III) la Ce(IV), etc.

$$2\overset{2+}{Mn}(NO_3)_2 + 5Na\overset{5+}{Bi}O_3 + 16HNO_3 \rightarrow 2H\overset{7+}{Mn}O_4 + 5\overset{3+}{Bi}(NO_3)_3 + 5NaNO_3 + 7H_2O$$

16.14. COMBINAȚIILE ARSENULUI, STIBIULUI ȘI BISMUTULUI CU HALOGENII

Aceste elemente formează *trihalogenuri* de tipul EX_3 (X = F, Cl, Br, I) și *pentahalogenuri* de tipul EX_5 (E = As, Sb, X = F, Cl) și BiF_5 simple sau mixte.

1. *Trihalogenurile* se obţin prin sinteză directă din elemente sau prin acţiunea hidracizilor respectivi asupra trioxizilor, a sulfurilor, în cazul SbX_3 sau a $Bi(OH)_3$, în cazul BiX_3.

Sînt compuşi covalenţi, exceptînd BiF_3, compus ionic, cu *pt* 725°C. Au o comportare analoagă PX_3. În soluţie apoasă hidrolizează uşor; hidroliza AsX_3 este reversibilă, iar a trihalogenurilor stibiului şi bismutului este limitată, la formarea halogenurilor de stibil (antimonil) sau de bismutil, $(Sb=O)^+X$, $(Bi=O)^+X$, insolubile.

Clorura de bismut (III) cristalizează cu două molecule de apă $BiCl_3 \cdot 2H_2O$, satisfăcîndu-şi, prin acceptarea a două perechi de electroni de la atomii de oxigen ai apei, covalenţa maximă.

Halogenurile Sb(III) şi Bi(III) adiţionează uşor ioni de halogenură şi formează halogenocomplecşi de tipul MeX_4^-, MeX_5^{2-} şi MeX_6^{3-}; această tendinţă ca şi stabilitatea compuşilor formaţi, creşte de la As(III)la Bi(III). Unii halogeno- şi pseudohalogenobismutaţi (III), ca: $[BiI_4]^-$, $[Bi(SCN_6)]^{3-}$, $[Bi(S_2O_3)_3]^{3-}$ sînt utilizaţi în scop analitic.

2. *Pentahalogenurile arsenului şi stibiului* (AsF_5, SbF_5, BiF_5 şi $SbCl_5$) se comportă în mod analog cu cele ale fosforului şi manifestă o tendinţă superioară de a accepta ioni de fluorură, trecînd în MF_6^-, funcţionînd ca *acizi* Lewis.

Au un caracter halogenant (oxidant) puternic, care creşte de la AsF_5 la BiF_5.

Hidrogenul sulfurat formează cu tri şi pentahalogenurile arsenului, stibiului şi bismutului, sulfurile respective, colorate şi insolubile în apă, dar solubile în hidroxizi alcalini, în polisulfură sau sulfură de amoniu (15.8.2).

17

GRUPA A IV-A PRINCIPALĂ A SISTEMULUI PERIODIC (CARBONUL, SILICIUL, GERMANIUL, STANIUL ŞI PLUMBUL)

17.1. CARACTERIZARE GENERALĂ

17.1.1. STARE NATURALĂ ŞI PROPRIETĂŢI FIZICE

Elementele din grupa a IV-a principală au caracter nemetalic (carbonul şi siliciul), semimetalic (germaniul) şi metalic (staniul şi plumbul).

În tabelele 11.1 şi 17.1 sînt indicate minereurile mai importante, respectiv principalele lor proprietăţi fizice.

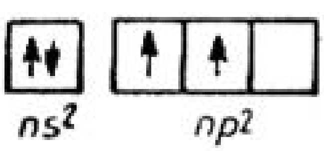
Tabelul 17.1

Unele proprietăți ale elementelor din grupa a IV-a

Proprietăți	*Carbon* C	*Siliciu* Si	*Germaniu* Ge	*Staniu* Sn	*Plumb* Pb
Z	6	14	32	50	82
Configurație electronică exterioară	$2s^22p^2$	$3s^23p^2$	$4s^24p^2$	$5s^25p^2$	$6s^26p^2$
Masă atomică	12,011	28,086	72,59	118,69	207,19
Densitate, (s), g/cm^3	3,51	2,33	5,35	7,31	11,34
p.t, °C	3700	1415	958	231,8	327,5
p.f, °C	3927	2630	2700	2362	1750
Rază covalentă, Å	0,771	1,173	1,223	1,412	1,538
Rază ionică, Å, E^{4-}	2,60	2,71	2,72	2,94	2,15
E^{4+}	0,15	0,41	0,53	0,71	0,84
Potențial de ionizare, eV.	11,27	7,39	8,09	7,30	7,42
Electronegativitate (P a u l i n g)	2,5	1,8	1,8	1,8	1,8
Afinitatea față de hidrogen	Scade →				
Afinitatea față de oxigen	Crește →				

17.1.2. PROPRIETĂȚI CHIMICE

Elementele din grupa a IV-a principală cu 4 electroni de valență și cu configurația electronică :

ns^2np^2, sau 

își pot completa octetul fie prin ionizare, fie prin formare de legături covalente.

1. *Ionizarea* acestor elemente se poate face fie prin *cedarea de 4 electroni, mai rar a 2 electroni,* cînd se obțin *ionii pozitivi bi sau tetravalenți,* fie prin *cîștigarea a patru electroni,* cînd se obțin *ionii negativi tetravalenți.* Tendința de ionizare a acestor elemente este mică și crește în grupă cu *Z*. Deoarece există o diferență prea mare între sarcina nucleară a acestor elemente și încărcarea pozitivă sau negativă a ionilor monoatomici formați, E^{4+} sau E^{4-}, stabilitatea acestora este mică și nu se întîlnește decît la ultimele elemente din grupă, Sn, Pb, cu volum atomic mare, în combinații în stare solidă. Nu se cunoaște nici o combinație în care apar ionii C^{4+} și Si^{4+}. Volumul foarte mic al ionului C^{4+} cu patru sarcini elementare pozitive, explică nestabilitatea sa. De asemenea, ionul C^{4-}, cu configurația neonului nu se întîlnește decît în stare solidă în Be_2C și Al_4C_3. În soluție apoasă acești ioni hidrolizează ușor, formînd hidruri, în cazul ionilor negativi, sau oxizi în în cazul celor pozitivi.

$$E^{4-} + 2H_2O \rightarrow EH_4 + O_2 ; \quad E^{4+} + 4HOH \rightarrow E(OH)_4 + 2H_2$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \downarrow\!\rightarrow EO_2 + 2H_2O.$$

Tendința de ionizare prin cedarea celor doi electroni *p*, crește de la Ge la Pb. În acest sens perechea de electroni ns^2 funcționează ca electroni inerți, proprietate care crește de la Ge la Pb. Din această cauză Ge(II) și Sn(II) au caracter reducător, care scade de la Ge(II) la Sn(II), compușii

Ge(IV) și Sn(IV), fiind mai stabili decît cei ai Ge(II) și Sn(II). La plumb situația este inversă, compușii Pb(II) sînt stabili, iar cei ai Pb(IV), au caracter oxidant. Scăderea în grupă a stabilității compușilor ionici tetravalenți se datorește energiei de rețea care nu poate compensa energia mare necesară ionizării M^{2+} la M^{4+}.

Carbonul formează *ionul carbonium*, de tip $R_1R_2R_3C^+$ și *carbanioni*, de tip $R_1R_2R_3C^-$.

2. *Formare de legături covalente.* Elementele din grupa a IV-a au o tendință mare de a forma legături covalente, care variază invers cu tendința de ionizare, adică scade cu creșterea lui Z. De altfel, tendința unui element de a forma legături covalente ca și stabilitatea acestora sînt cu atît mai mari cu cît ionul pozitiv pe care l-ar forma are volum atomic mai mic și o sarcină electrică mai mare. Din acest punct de vedere această tendință este maximă la carbon, accentuată la siliciu și scade apoi la Ge, Sn și Pb. Dispunînd de doi orbitali p, ocupați cu cîte un singur electron, aceste elemente *pot forma*, în mod normal, ***numai două covalențe***, formînd *compuși dicovalenți*, întîlniți mai ales la Ge, Sn și Pb. La carbon și siliciu acești compuși sînt puțini la număr și necaracteristici, stabilitatea lor crescînd de la Ge la Pb, unde starea bivalentă predomină. În combinațiile divalente, perechea de electroni ns^2 se comportă ca o pereche de electroni inerți, ca și cînd ar fi înglobați în straturile interioare ale atomului respectiv.

Prin activarea atomilor are loc o tranziție electronică $s \rightarrow p$ obținîndu-se configurația: ns^1np^3, cu 4 electroni necuplați, care explică formarea compușilor binari tetracovalenți de tipul EX_4 sau EO_2, caracteristici grupei. Energia necesară trecerii atomului de carbon din starea fundamentală în starea excitată cu 4 electroni necuplați este de aproximativ 65 kcal/mol și este dată de energia de formare a legăturii covalente. De altfel pentru compușii covalenți, ținînd seama de faptul că energiile de legătură scad de la carbon la plumb, la primele elemente sînt stabili compușii tetracovalenți, deoarece entalpiile lor de formare sînt mai mari decît pentru cei divalenți. La ultimele elemente (Sn, Pb) energiile de legătură fiind mai mici înseamnă că energia degajată la formarea a două legături suplimentare la trecerea de la compușii divalenți la cei tetravalenți, conform reacției $MX_2 + X_2 \rightarrow$ $\rightarrow MX_4$, este insuficientă pentru a compensa energia necesară transformării M(II) în M(IV) cu simetrie tetraedrică (hibridizare sp^3), din care cauză sînt stabili compușii MX_2.

Odată format octetul prin participarea celor patru electroni de valență, aceste elemente, nu mai dispun de electroni neparticipanți, din care cauză nu vor funcționa ca donori de electroni, ceea ce explică lipsa de bazicitate a compușilor CX_4. În același timp lipsa unor *OA* liberi explică imposibilitatea formării unor legături coordinative la compușii binari ai carbonului de tipul CX_4, deci caracterul lor de *acizi* L e w i s.

3. *Numărul de coordinație* al elementelor din grupa IV-a principală este dependent de natura atomilor la care aceste elemente se coordinează. Astfel față de hidrogen *NC* este patru pentru toate elementele; pentru halogeni *NC* maxim este 4 în cazul carbonului și 6 în cazul Si, Sn și Pb în $[SiF_6]^{2-}$, $[SnCl_6]^{2-}$, $[PbCl_6]^{2-}$, dar poate fi chiar 8 la Sn în $[SnF_8]^{4-}$, datorită participărilor *OA d*, libere ale acestor elemente. În compușii oxigenați carbonul are *NC* **3** (CO_3^{2-}), exceptînd ortoesterii de tip $C(OR)_4$; în timp ce la celelalte elemente *NC* este 4, în compușii de tipul $[E(OH)_4]^{2-}$ sau chiar 6, în $[E(OH)_6]^{2-}$.

Caracterul nemetalic al elementelor din grupa IV-a *scade cu creșterea lui Z, de la carbon la plumb*, dovada acestei comportări o dau:

a) scăderea afinității față de electroni cu creșterea lui Z, de la 2,5 C la 1,8 la Pb;

b) scăderea afinității față de hidrogen și a energiei de legătură E—H de la C—H 99 kcal/mol la Sn—H 71 kcal/mol.;

c) comportarea derivaților halogenați EX_4 față de apă; astfel $SiCl_4$ hidrolizează complet, comportîndu-se ca o clorură acidă tipică, hidroliza $GeCl_4$ și $SnCl_4$ sînt reversibile, iar $PbCl_4$ disociază în $PbCl_2$ și Cl_2;

d) creșterea *NC* de la maximum 4 la carbon, la 6 la Si, Ge, Sn, Pb, și chiar opt la Sn și Pb.

Carbonul, la fel ca și celelalte nemetale cap de grupă, prezintă *unele particularități* față de celelalte elemente ale grupei. Astfel:

— carbonul are *cel mai ridicat pt* (3700°C) și *pf* (3927°C)dintre toate nemetalele și *cea mai scăzută volatilitate;*

— dioxidul de carbon este un gaz, solubil în apă, în timp ce SiO_2, GeO_2, SnO_2 și PbO_2 sînt substanțe solide, insolubile în apă;

— *tetraclorura de carbon este deosebit de stabilă atît la încălzire cît și față de apă*, în timp ce tetrahalogenurile celorlalte elemente au o stabilitate inferioară, care scade cu Z și hidrolizează ușor;

— carbonul nu formează compuși de tipul $[EF_6]^{2-}$, caracteristică la restul elementelor din grupă;

— *afinitatea carbonului față de hidrogen și oxigen este comparabilă*, în timp ce la restul elementelor predomină afinitatea față de oxigen;

— carbonul este singurul element din grupa a IV-a principală care *formează legături duble* p_π, prin orbitali p. Lipsa de polarizare a legăturilor carbonului ca și volumul mic al ionului său pozitiv explică tendința lui mare de catenare liniară, ramificată sau ciclică prin legături simple, duble sau triple. Această tendință scade în ordinea C ⋙ Si > Ge ~ Sn ⋙ Pb și se explică prin descreșterea energiilor de legătură $E - E$, în kcal/mol în același sens: C—C 83,1; Si—Si 42,2; Ge—Ge 37,6; Sn—Sn 34,2. La siliciu această posibilitate se întîlnește în compușii de tipul Si_nH_{2n+2} ($n \leqslant 6$), cît și în Si_nS_{2n+2}(X = Cl, F); în cazul germaniului $n \leqslant 5$, și scade la Sn și Pb.

Stabilitatea mare a catenelor carbonului la oxidare se explică prin energia comparabilă a legăturilor C—C și C—O, în timp ce energia legăturii Si—Si (52 kcal/mol) este inferioară energiei de legătură Si—O (88 kcal/mol), din care cauză legăturile Si—Si se oxidează ușor. Energia mare a legăturii C—C și C—H (stabilitate termodinamică) și inerția chimică foarte mare a acestora (stabilitate cinetică) datorită lipsei de electroni neparticipanți și de orbitali *d* vacanți la atomul de carbon, explică stabilitatea mare a hidrocarburilor.

Carbonul prezintă o *tendință mare de a forma legături duble* ($\sigma\pi$), hibridizare sp^2 și *triple* ($\sigma\pi\pi$), hibridizare sp, în timp ce celelalte elemente formează numai legături σ.

17.2. CARBONUL, Z = 6; C = 12,00

17.2.1. PROPRIETĂŢI CHIMICE

Carbonul formează compuşi cu hibridizare di, tri sau tetragonală (tabelul 17.2 şi fig. 17.1). La temperatura obişnuită este inert; în anumite condiţii *reacţionează cu nemetalele, metalele şi substanţele compuse. Reactivitatea* carbonului depinde de forma sa; este practic *nulă la diamant* şi *ridicată la aşa zisul cărbune amorf.* Astfel, în aer diamantul nu arde decît la 850 °C, iar în curent de oxigen la 750 °C. *Încălzit* în absenţa aerului la 1500 °C se *transformă în grafit,* cu o căldură de transformare polimorfă de 0,2 kcal/mol (la 25 °C şi 1 at.) ceea ce indică o stabilitate superioară grafitului, în condiţii standard, diamantul fiind forma alotropică nestabilă a carbonului.

Tabelul 17.2

Tipuri de hibridizări în chimia carbonului

Tip de hibridizare	*Numărul legăturilor*	*Formulă*	*Distanţă,* C—C, Å	*Căldură de formare,* kcal/mol
Digonală (sp)	2 2	$-C \equiv C-$	1,204	− 192,1
Trigonală (sp^2)	3 1	$>C=C<$ $>C=O$	1,326	−146,1
Tetragonală (sp^3)	4 —	$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-$	1,542	− 86,6

Diamantul este rezistent faţă de agenţii chimici şi *nu este atacat de acizi, baze sau halogeni;* este *oxidat* prin *topire cu* KNO_3 *sau de o soluţie de hipocloriţi.*

Grafitul are o reactivitate superioară diamantului, în oxigen arde la 690 °C transformîndu-se în CO_2, degajînd o cantitate de căldură inferioară arderii diamantului ($\Delta H = -94{,}04$, în loc de 94,49 kcal/mol.

Cărbunele negru (amorf) are o reactivitate superioară şi reacţionează, în anumite condiţii, cu *nemetale, hidrogen, metale şi substanţe compuse,* aşa cum se poate urmări în figura 17.2.

17.2.2. COMBINAŢIILE LAMELARE ALE GRAFITULUI

Structura stratificată a grafitului (5.3) permite o pătrundere a unor atomi sau ioni între straturile atomilor de carbon formînd *combinaţii interstiţiale* sau *lamelare,* în care legăturile C—C din fiecare plan nu se modifică,

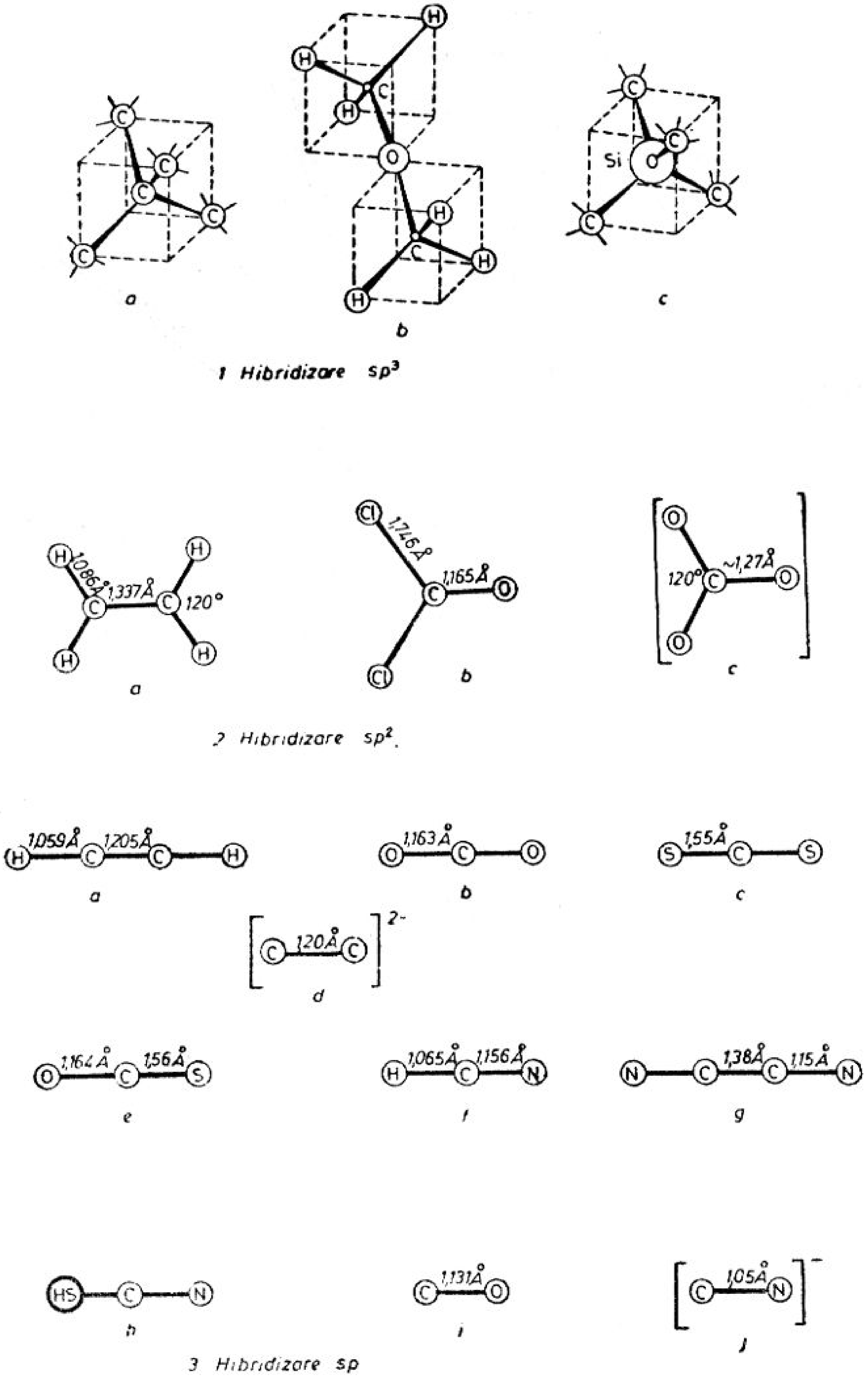


Fig. 17.1. Tipuri de hidridizări în chimia carbonului.

1 — Hibridizare sp^3*:* *a* — diamant; *b* — $(H_3C)_2O$; *c* — CSi.
2 Hibridizare sp^2; *a* — etena; *b* — fosgenul; *c* — ionul carbonat.
3 Hibridizare sp: *a* — etina; *b* — dioxidul de carbon; *c* — sulfura de carbon; *d* — $(:C\equiv C:)^{2-}$; *e* — oxisulfura de carbon; *f* — HCN; *g* — $(CN)_2$; *h* — HSCN; *i* — oxidul de carbon; *l* — ionul cianură.

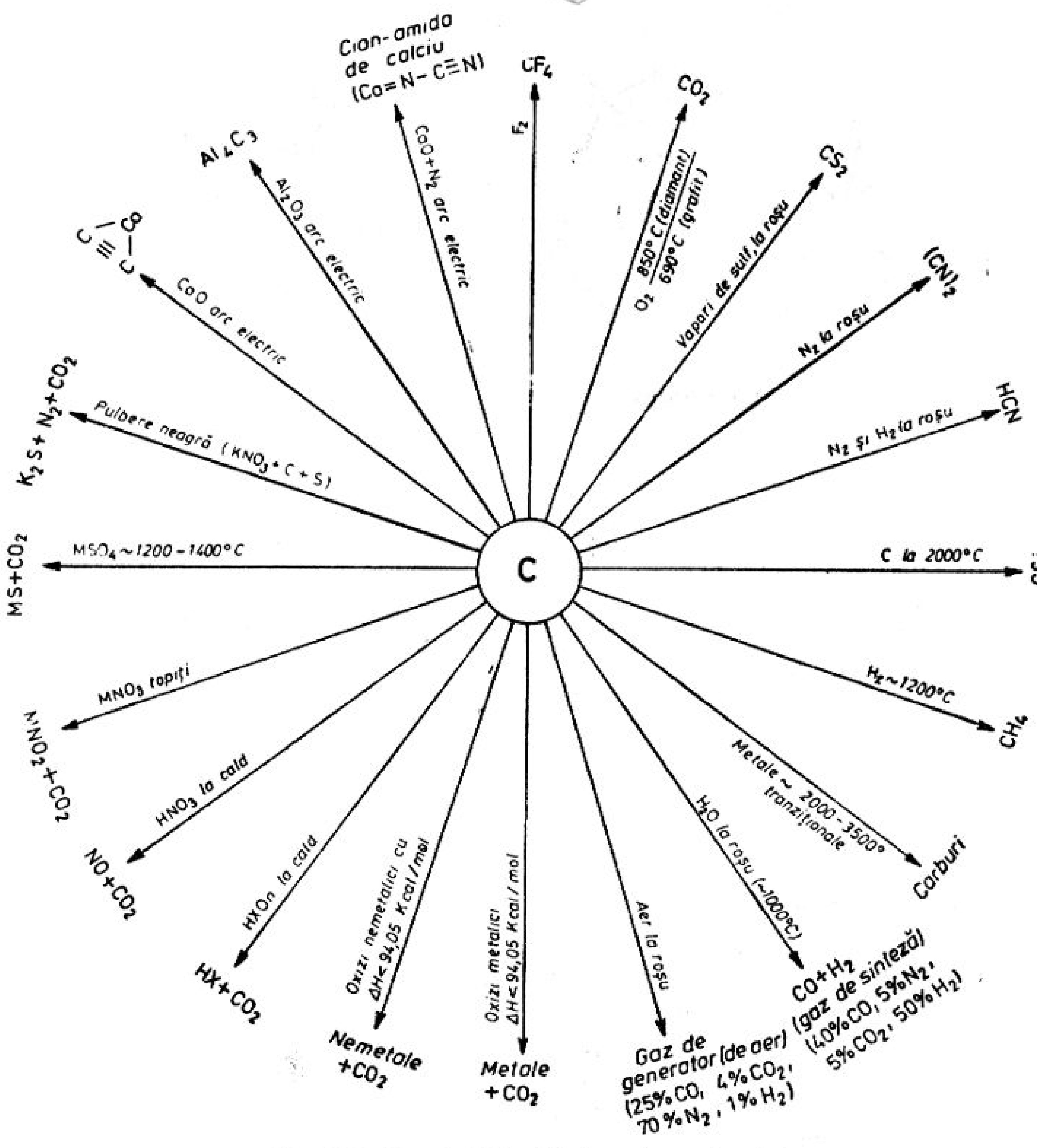


Fig. 17.2. Proprietățile chimice ale carbonului.

dar cresc distanțele dintre planurile paralele. Ele pot fi conductoare în cazul compușilor grafitului cu H_2SO_4 sau neconductoare în cazul oxidului de grafit.

1. *Fluorura de grafit* $(CF)_n$ se obține prin încălzirea grafitului cu fluor la 300—400°C. În cazul în care raportul F : C = 1 : 1, dificil de obținut, produsul este alb, iar la raport F : C < 1, este colorat în cenușiu. La formarea compusului, planurile hexagonale ale grafitului se alungesc unul față de altul de la 3,41 Å la ~ la 6—8 Å pentru a permite trecerea de la hibridizarea sp^2 la sp^3, necesară adiției unui atom de fluor la fiecare atom de carbon ; fiecare atom de carbon este înconjurat tetraedric de 3C și un atom de fluor (fig. 17.3 *a*) Atomii de fluor din straturi sînt orientați în exterior

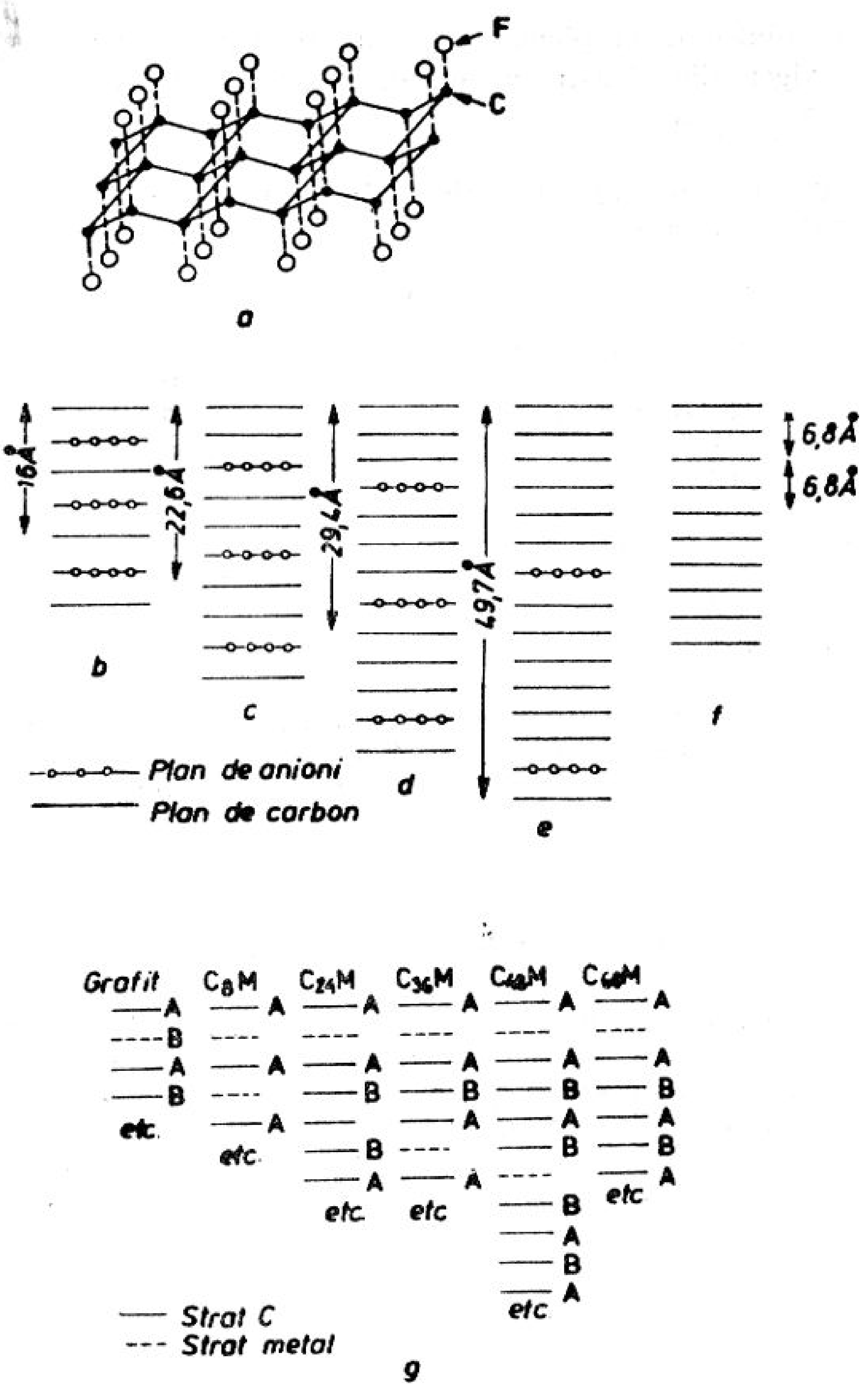


Fig. 17.3. Structura unor compuși ai grafitului:

a — strat de atomi în fluorura de grafit $(CF)_n$; *b* — grafit albastru" (bisulfatul de grafit saturat cu H_2SO_4 ($m = 24$); *c, d, e* — varietăți de grafit albastru mai sărace în H_2SO_4; *f* — structura grafitului nemodificat; *g* — combinații lamelare ale grafitului cu metale alcaline.

și atrași de atomii de fluor din straturile vecine prin *forțe* van der Waals La încălzire fluorura de grafit se descompune în fluoro-carburi și cărbune negru.

2. *Oxidul de grafit* se obține prin oxidarea grafitului, cu HNO_3 fumans, $KClO_3 + HNO_3$ sau un amestec anhidru de H_2SO_4, $NaNO_3$ și $KMnO_4$. Raportul C:O depinde de condițiile de lucru și tinde către valoarea 2:1.

Distanța dintre două planuri de atomi de carbon crește la 6—8 Å, atomii de oxigen fiind legați, în parte, de atomii de carbon, ca grupe $\rangle C=O \rightleftarrows \rangle C-OH$.

3. *Sulfatul acid de grafit* se obține prin electroliza H_2SO_4 conc. cu un anod de grafit, conform reacției:

$$C_m + 3H_2SO_4 \rightarrow [C_m^+ \cdot HSO_4^- \cdot 2H_2SO_4] + H^+ + e^-$$

Cantitatea maximă de H_2SO_4 adsorbită corespunde unui produs cu $m=24$ (fig. 17.3, *b*) și depinde de cantitatea de curent trecută prin soluție. Este stabil în H_2SO_4 conc. și hidrolizează ușor cu apa, refăcînd grafitul Conține grupuri HSO_4^- și $2H_2SO_4$ intercalate între planurile atomilor de carbon, a căror distanță crește la 8Å.

În rețea ionii C^+ și HSO_4^- interstițiali sînt probabil solvatați de cele două molecule de H_2SO_4.

În varietăți de grafit albastru, cu un conținut inferior de H_2SO_4 acidul este intercalat regulat, dar la distanțe mult mai mari între planurile atomilor de carbon (fig. 17, *c*, *d*, *e*).

4. *Combinații lamelare cu metale.* La încălzirea K, Rb, Cs, la 400°C cu grafit se obțin compuși interstițiali, colorați, paramagnetici, cu conductibilitate electrică ridicată: $C_{24}M$, $C_{36}M$, $C_{48}M$ și $C_{60}M$ datorită, se pare, legăturilor metalice formate între atomii metalici interstițiali și atomii de carbon ai rețelei (fig. 17.3, *g*).

17.3. HALOGENURILE CARBONULUI

Carbonul formează *cu halogenii* compuși de tipul C_nX_{2n+2} dintre care cei cu $n=1$, adică CX_4 sînt cei mai importanți (tabelul 17.3). Afinitatea carbonului față de halogeni și energia legăturii C—X scade cu creșterea de la CF_4 (116 kcal) la CI_4 (56 kcal/mol). În același sens scade stabilitatea lor termică și fotochimică și crește reactivitatea. Sînt substanțe gazoase,

Tabelul 17.3

Compușii simpli ai carbonului cu halogenii, sulful și azotul

Compus	*pt*, °C	*pf*, °C	*Observații*
CF_4	−185	−128	Destul de stabil
CCl_4	− 23	− 76	Stabilitate inferioară CF_4
CBr_4	93	190	Se descompune la fierbere
CI_4	171	—	Se descompune la fierbere
COF_2	−114	− 83	Ușor descompus de apă
$COCl_2$	−118	8	Foarte toxic (fosgen)
$COBr_2$	—	65	Fumegă la aer: $COBr_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + 2HBr$
COS	−138	− 50	Inflamabil; greu descompus de apă
CS_2	−109	46	Inflamabil și toxic
$(CN)_2$	− 28	− 21	Foarte toxic
HCN	− 13,4	25,6	Foarte toxic; $\varepsilon = 116$ (la 20°C).

CF_4, lichide, CCl_4 sau solide CBr_4 și CI_4, incolore cu excepția CI_4, roșie. Densitatea, *pt*, *pf*, culoarea și reactivitatea chimică cresc de la CF_4 la CI_4, iar ΔH, energia E—X, stabilitatea termică și fotochimică scad în același sens.

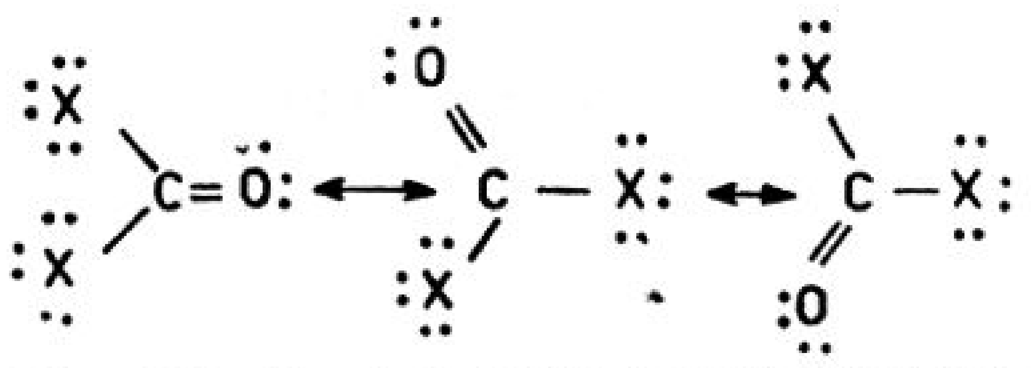


Fig. 17.4. Structuri limită ale moleculei COX_2.

Sînt insolubile în apă și nu hidrolizează, spre deosebire de EX_4 (E = Si, Ge, Sn), deoarece nu dispun de OA *d*, fapt care explică și reactivitatea lor chimică redusă.

Se cunosc și oxihalogenuri simple, *halogenuri de carbonil*, de tipul COX_2 (X_2 = Cl, Br, CN) sau *mixte*, COClBr, COFCl, COFBr. Ele hidrolizează ușor și reacționează cu substanțe care conțin protoni (alcooli, amine)

$$COX_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + 2HX; \quad X_2CO + 2H-Y \rightarrow Y_2CO + 2HX \quad Y = OH, OR, NR_2, NHR, NH_2$$

Oxihalogenurile carbonului pot fi reprezentate prin structurile limită indicate în figura 17.4

Prin înlocuirea atomilor de hidrogen din hidrocarburi cu fluor se obțin *fluorocarburi*, ca CF_4, C_2F_6 ... C_7F_{16}, substanțe netoxice, neinflamabile, cu stabilite chimică deosebit de mare.

17.4. OXIZII ȘI OXOACIZII CARBONULUI

Carbonul formează cu oxigenul *oxidul de carbon* CO, *dioxidul de carbon*, CO_2, *dioxidul de tricarbon* C_3O_2 și unele combinații cu molecule ciclice.

17.4.1. **OXIDUL DE CARBON**

17.4.1.1. PREPARARE

1. *Industrial* oxidul de carbon se obține prin trecerea unui curent de vapori de apă sau de aer, sau concomitent cu curent de aer și unul de apă, peste cărbune (cocs) înroșit (2000°C) cînd se formează *gazul de apă (gazul de sinteză sau gazul bogat)* ($CO + H_2$) sau *(gaz de generator, gaz sărac)* ($CO + N_2$) respectiv *gazul mixt*.

2. *În laborator*, CO se obține prin încălzirea la 100°C a acidului formic sau oxalic în prezența acidului sulfuric ca deshidratant:

$$HCOOH \rightarrow CO + H_2O; \quad HOOC-COOH \rightarrow CO + CO_2 + H_2O$$

17.4.1.2. PROPRIETĂȚI FIZICE ȘI STRUCTURA

Oxidul de carbon este un gaz incolor, inodor, foarte puțin solubil în apă și foarte toxic. Constantele fizice sînt, numeric, foarte apropiate de cele ale N_2, cu care este izoelectronic (ambele au în total 14 electroni). Mole-

cula CO, cu configurația electronică (3.2.4.2) poate fi reprezentată prin următoarele structuri limită:

$$\underset{a}{:C = \ddot{O}:} \leftrightarrow \underset{b}{:\overset{(-)}{C} \equiv \overset{(+)}{O}:} \leftrightarrow \underset{c}{:\overset{(+)}{C}-\overset{(-)}{\ddot{\underset{..}{O}}}:}$$

Structura *b* este confirmată de *spectrul* Raman, care prezintă o absorbție la 2 144 cm^{-1}, mult superioară frecvenței vibrației de valență, caracteristice legăturii C=O din aldehide (1 700—1 740 cm^{-1}) dar apropiată de a moleculei N_2 (2 331 cm^{-1}) și $H-C \equiv N$ (2 094 cm^{-1}) cît și de energia de legătură ridicată 256 kcal/mol; distanța interatomică 1,13 Å (calculată pentru C—O 1,51; C=O 1,22 și C ≡ O 1,10 Å. Momentul electric al CO are o valoare foarte scăzută 0,10 D.

17.4.1.3. PROPRIETĂȚI CHIMICE

1. *Caracter oxido-reducător.* Predomină caracterul reducător, deoarece CO are *NO*= + 2 și poate trece în compuși cu NO superioare *(caracter reducător)* sau inferioare *(caracter oxidant).*

La rece sau la cald își manifestă față de agenți oxidanți caracterul reducător:

$$2KMnO_4 + 5CO + 3H_2SO_4 \rightarrow 5CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O;$$

$$E_nO_m + mCO \rightarrow mCO_2 + nE$$

În unele cazuri reducerea oxizilor metalici nu are loc decît în prezența unor elemente capabile să se combine cu metalul rezultat, proprietate utilizată la obținerea unor halogenuri anhidre de tipul MX_3(M = Al, Cr, Fe)).

$$Al_2O_3 + 3Cl_2 + 3CO \rightarrow 2AlCl_3 + 2CO_2$$

Față de reducători mai puternici decît CO (H_2, hidruri) manifestă *caracter slab oxidant* și se reduce, de obicei, la metan. Astfel, CO se hidrogenează în cataliză heterogenă, produșii de reacție variind cu natura catalizatorului și condițiile de lucru:

$$CO + 3H_2 \xrightarrow[Ni]{200-300°C} CH_4 + H_2O; \quad CO + 2H_2 \xrightarrow[Cr_2O_3,\ ZnO]{350°C,\ 25\ atm} CH_3OH$$

În prezența de cobalt metalic și oxid de toriu pe suport de kieselgur sau pe un catalizator de fier, la 250—300°C și presiune atmosferică sau joasă (10 at.) se obține un amestec de hidrocarburi cu *pf* în intervalul benzinei (C_5-C_{10}) *(procedeul* Fischer-Tropsch*)*

$$CO + 2H_2O \xrightarrow[250-300°C]{CO(Fe)} CH_2^* + H_2O \rightarrow -\overset{*}{C}H_2(CH_2)_4\overset{*}{C}H_2 - \xrightarrow{+H_2} CH_3-(CH_2)_n - CH_3$$

(Moleculele marcate cu o steluță sînt chimiosorbite pe suprafața catalizatorului și reacționează cu cele nemarcate provenite din faza gazoasă).

2. *Caracter de anhidridă* a acidului formic, deoarece reacționează cu NaOH la 200°C și 15 at formînd formiatul de sodiu, metodă industrială de obținere a acidului formic (Copșa Mică).

3. *Caracter de bază* Lewis față de B_2H_6, metale tranziționale din subgrupele V—VII, cu care formează metal carbonili (10.7) sau față de ionii acestora, $[Fe(CN)_5CO]^{5-}$ etc., datorită perechii de electroni neparticipanți de la atomul de carbon.

4. *Reacționează cu peroxizii, superoxizii* (15.3.3) și *dioxizii.*

17.4.2. DIOXIDUL DE CARBON

17.4.2.1. PROPRIETĂȚI FIZICE ȘI STRUCTURĂ

Dioxidul de carbon este un gaz incolor, mai greu decît aerul, solubil în apă, cu constante fizice apropiate de cele ale N_2O, cu care este izoelectronic (ambele au în total 22 electroni). Molecula CO_2 are o structură liniară, hibridizare *sp*, cu $d_{(C-O)}$ 1,16Å, intermediară între C=O 1,22Å și C≡O 1,10Å și poate fi reprezentată prin structurile limită:

$$:\ddot{O}=C=\ddot{O}: \leftrightarrow :\overset{(-)}{\underset{..}{\ddot{O}}}-C\equiv\overset{(+)}{\ddot{O}}: \leftrightarrow :\overset{(+)}{\ddot{O}}\equiv C-\overset{(-)}{\underset{..}{\ddot{O}}}:$$

17.4.2.2. PROPRIETĂȚI CHIMICE

1. *Caracter de anhidridă* a acidului carbonic, dînd toate reacțiile acestora (15, 3.2.1). Reacționează cu amoniacul și formează carbonatul de amoniu, care la încălzire la 160°C și presiune de 150 at., se transformă în uree, $CO(NH_2)_2$.

În soluție apoasă reacționează cu carbonații insolubili transformîndu-i în hidrogen carbonați, solubili, reacție care explică existența sărurilor solubile ale Fe(II) în ape carbogazoase și neutilizarea țevilor de plumb la transportul acestora.

2. *Caracter slab oxidant*, deoarece are o stabilitate termică mare $\Delta H = -94{,}05$ kcal/mol, apropiată de aceea a apei, din care cauză disocierea CO_2 în CO și oxigen are loc numai la temperaturi foarte ridicate: la 2000°C numai 2% este disociat, la 2900°C ~ 50%, iar la 5000° ~ 99%.

Datorită stabilității sale termice mari, CO_2, *nu arde* și *nu întreține arderea*, din care cauză este utilizat la stingerea incendiilor. Totuși elementele ai căror oxizi au $\Delta H > -94{,}05$ kcal/mol, ard într-o atmosferă de CO_2 ca și în oxigen; așa se comportă metalele alcaline Mg, Ca, Al, Si, B, care reduc CO_2 la carbon.

Carbonul reduce CO_2 la CO, iar hidrogenul la 200°C, în prezența Ni, la metan.

17.4.3. ACIDUL CARBONIC. CARBONAȚI

1. Dioxidul de carbon este puțin solubil în apă (1,7 l CO_2/l apă la 0°C și presiune atmosferică), solubilitatea crește cu creșterea presiunei (sifon). Soluția are o reacție slab acidă din cauza acidului carbonic format, parțial disociat în ioni.

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + CO_3H^- \rightleftarrows 2H^+ + CO_3^{2-}$$

Din totalitatea CO_2 dizolvat numai aproximativ 1% se găsește sub formă de acid carbonic nedisociat sau disociat. Echilibrul reacției este deplasat spre stînga prin barbotare de aer sau încălzire, ca urmare a eliminării CO_2 dizolvat și spre dreapta la alcalinizare, ca urmare a formării ionilor CO_3^{2-} și CO_3H^- mai stabile.

Acidul carbonic, ca atare, a fost izolat numai sub formă de *eterat*, $OC(OH)_2 \cdot O(CH_3)_2$, pulbere cristalină, albă, cu *pt* −47°C, care se descompune la 5°C, la tratarea carbonatului de sodiu cu HCl în dimetileter.

2. *Acidul ortocarbonic* H_4CO_4 nu este cunoscut decît sub formă de esteri ca $C(OC_2H_5)_4$ cu *pf* 158°C.

3. *Acidul carbonic* este un *acid diprotic slab,* cu $K_{a_1} = 3,72 \cdot 10^{-7}$ și $K_{a_2} = 5,73 \cdot 10^{-11}$ și dă toate *reacțiile generale* ale acestora, adică reacționează cu *metale, oxizi, hidroxizi metalici și cu săruri.* Fiind un acid diprotic formează două feluri de săruri: *monohidrogen carbonații (carbonați acizi sau bicarbonați)* de tipul M^IHCO_3 și *carbonați neutri,* de tipul $M^I_2CO_3$.

4. *Carbonații* formează minereuri în natură ($CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$, $FeCO_3$). Ei sînt substanțe solide, incolore sau colorate ale metalelor tranziționale, solubili în apă cei ai metalelor alcaline și de amoniu sau Tl(I), precum și carbonații acizi, exceptînd $NaHCO_3$, mai puțin solubil. Carbonații greu sau insolubili se obțin prin reacții de dublu schimb, ca urmare a acțiunii carbonaților alcalini sau de amoniu asupra sărurilor solubile ale celorlalte metale.

Toți carbonații insolubili se dizolvă în apă în prezența dioxidului de carbon, ca urmare a formării hidrogen carbonaților respectivi, solubili.

Carbonații solubili și hidrogen carbonații au în *soluție apoasă o reacție alcalină* din cauza hidrolizei.

La încălzire carbonații metalelor alcaline și de taliu(I) sînt stabili, au *pt* ridicate (Na_2CO_3 *pt* 853; K_2CO_3 *pt* 894°C) și nu se descompun practic pînă la 1500°C. Carbonații metalelor alcalino-pămîntoase și restul carbonaților se descompun termic la temperaturi sub 1000°C, în oxidul metalului respectiv și CO_2, cu atît mai ușor cu cît oxidul metalic respectiv are un caracter bazic mai slab; descompunerea lor este ușurată de prezența unui reducător. Carbonatul de amoniu se descompune termic, ușor, în CO_2 și NH_3 din care cauză este utilizat în patiserie, sub denumirea de *praf de copt.*

Hidrogen carbonații se descompun termic la temperaturi inferioare, transformîndu-se în carbonați neutri și CO_2.

Toți carbonații la tratare cu acizi pun în libertate CO_2, fac efervescență proprietate utilizată în scop analitic.

Unii *carbonați* ca cei *alcalini,* de Mg, *cristalizează* cu un număr diferit de *molecule de apă,* $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$ în timp ce hidrogen carbonații metalelor alcaline sînt anhidrii. Unui cationi ca: Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+} etc. formează *carbonați bazici* de tipul: $M_4(CO_3)_3(OH)_2$ (M = Zn, Cd, Ni, Pb), $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$.

Carbonații metalelor divalente, cu raze ionice mijlocii și mari, sînt *stabili și anhidri.* Carbonații anhidrii ai metalelor cu raze ionice mai mari decît raza ionică a Ca^{2+} (1 Å), cristalizează în sistemul rombic, tip *aragonit,* în timp ce carbonații metalelor cu raze ionice mai mici decît a Ca^{2+} în sistemul romboedric, tip *calcit.* Carbonatul de calciu este polimorf, iar carbonații de magneziu, zinc și fer(II), cu raze ionice apropiate, sînt izomorfi.

Se cunosc și carbonați dubli de tipul $Me_2CO_3 \cdot MeCO_3 \cdot nH_2O$ (M = Ca, Mg, Mn, Cu, Ni).

Monohidrogen carbonații alcalini și de amoniu în stare solidă sînt asociați prin legături de hidrogen (fig. 17.5, *a*). Prezența $Mg(CO_3H)_2$, $Ca(CO_3H)_2$ în ape, explică duritatea temporară a acestora.

Ionul CO_3^{2-} poate funcționa ca *ligand,* mai ales *în combinații complexe* ale Sc(III), Y(III), Ln(III), Th(IV), Hf(IV); este izoelectronic cu ionul NO_3^-(hibridizare sp^2) și poate fi reprezentat prin structuri limită analoage (fig. **17.5,** *b*).

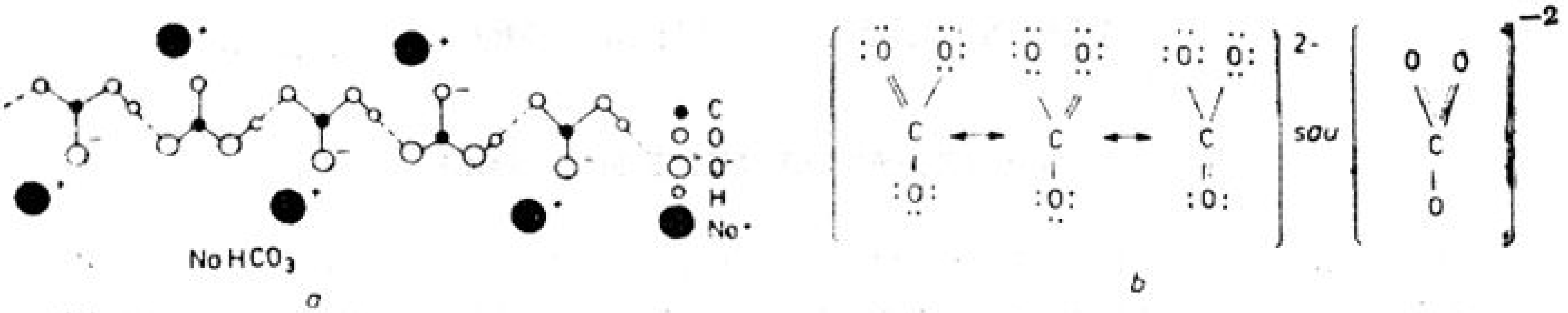


Fig. 17.5 Structura ionilor carbonat:
a — structura ionului CO_3H^- ; *b* — structura ionului CO_3^{2-}

17.5. COMBINAŢIILE CARBONULUI CU SULFUL

Carbonul formează cu sulful mai multe *sulfuri* (tabelul 17.3) dintre care disulfura de carbon, CS_2, obţinută prin sinteză directă din elemente la 900—1000°C sau prin acţiunea sulfului asupra metanului la 600°C în prezenţa gelului de silice, catalizator este cea mai importantă:

$$C + 2S \rightleftarrows CS_2; \quad \Delta H = 27{,}6 \text{ kcal/mol};$$

$$CH_4 + 2S_2 \rightarrow CS_2 + 2H_2S$$

Sulfura de carbon este un lichid incolor, volatil, insolubil în apă, solubil în solvenţi organici, ea însăşi un bun solvent pentru iod, sulf, fosfor, grăsimi, răşini etc. Vaporii de CS_2 sînt foarte inflamabili (*pct* aprindere 250°C), ard cu o flacără albastră şi formează CO_2 şi H_2O ($\Delta H = -258$ kcal/mol. Este un compus covalent nepolar, cu structură liniară analoagă CO_2.

În stare solidă CS_2, are o structură polimerizată (fig. 17.6). Din punct de vedere chimic prezintă o reactivitate mică. Apa o hidrolizează în CO_2 şi H_2S, numai peste 150°C; cu clorul în prezenţa $SbCl_5$ formează CCl_4. Adiţionează anionul sulfură, S^{2-} şi formează anionul tiocarbonat, CS_3^{2-}, analog ionului CO_3^{2-}.

Tiocarbonaţii la tratare cu acizi tari pun în libertate acidul tiocarbonic H_2CS_3, lichid uleios, roşu, $d = 1{,}476$ g/cm³, care se descompune uşor în CS_2 şi H_2S.

La tratare cu alcoolaţi alcalini, ioni SH^-, OR^- şi amine primare sau secundare, CS_2, formează: *xantogenaţi*, $C{=}S(OC_2H_5)(SNa)$, *tiocarbonaţi*, CS_3^{2-}, *xantaţi*, $2\ OCS_2^-$, respectiv *ditiocarbonaţi*, $R_2NCS_2^-$, ultimii cu proprietăţi chelato-formatoare.

Sulfura de carbon poate funcţiona ca ligand în complecşi ai Pt(II).

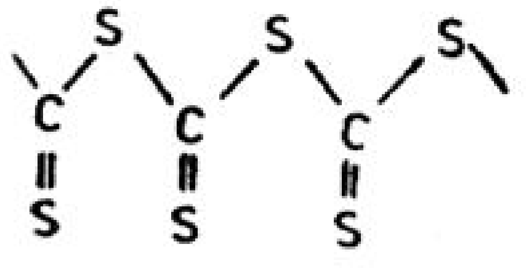


Fig. 17.6. Structura moleculei CS_2 în stare solidă.

17.6. SILICIUL. Z = 14; Si = 28,086

17.6.1. PROPRIETĂŢI FIZICE ŞI CHIMICE

Siliciul formează cristale cubice cu o reţea tip diamant, $d_{(Si-Si)} = 2{,}34$ Å, lucioase, cenuşii, duritate 7 casante şi insolubile în solvenţi. Are proprietăţi semiconductoare.

Reactivitatea chimică a siliciului este strîns legată de mărimea cristalelor şi de temperatură. Este *puţin reactiv* sub formă de *microcristale*, dar mult mai *reactiv* sub formă de *pulbere microcristalină*, cînd reacţionează cu *nemetale*, cu *metale* şi cu *substanţe compuse*, aşa cum se poate urmări în figura 17.7.

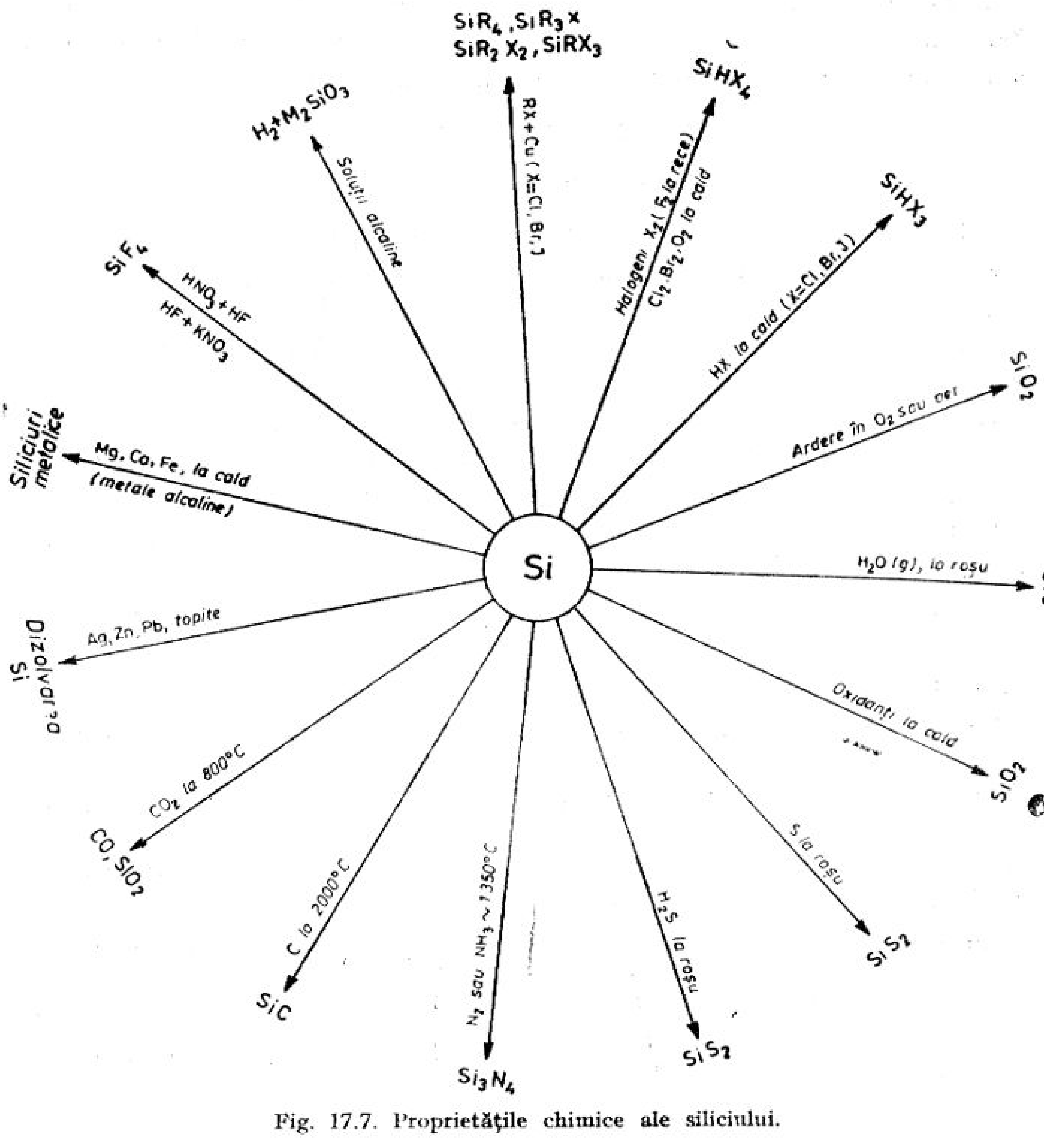


Fig. 17.7. Proprietăţile chimice ale siliciului.

Nu reacţionează cu acizii, inclusiv cu apa regală; este dizolvat de un amestec de $HNO_3 + HF$ sau $HF + KNO_3$ cu formare de SiF_4, care în exces de HF trece în:

$$Si + 2HNO_3 + 6HF \rightarrow H_2[SiF_6] + N_2O_3 + 3H_2O$$

Reacţionează cu fluoruri sau oxifluoruri cu formare de SiF_4.

$$3Si + 4PF_3 \rightarrow 3SiF_4 + P_4; \quad Si + 2SeOF_2 \rightarrow SiF_4 + SeO_2 + Se$$

17.6.2. CHIMIA SILICIULUI COMPARATIV CU CHIMIA CARBONULUI

1. Chimia siliciului, la fel ca şi chimia carbonului este caracterizată prin *formare de compuşi covalenţi*. Atomii de siliciu se unesc între ei prin legătur σ, Si-Si, ca şi cei de carbon şi formează *catene* de dimensiuni, uneori destul de mari. Raza atomică mult prea mare (1,17 Å) a atomului de siliciu nu permite o întrepătrundere tot atît de perfectă ca la carbon în cadrul legăturilor C—C, a *OA* hibridizaţi sp^3.

2. *Siliciul nu poate forma compuşi* Si = O *sau* O = Si = O, *cu legături duble* π (*pp*) caracteristice carbonului, tot din cauza razei sale atomice mari, care nu permite întrepătrunderea *OA* 3*p* spre a forma legături π. Din această cauză siliciul nu formează hidruri nesaturate analoage etenei, etinei, benzenului şi nu poate adopta starea de hibridizare sp^2 sau sp.

Dioxidul şi sulfura de siliciu nu se cunosc ca molecule monomere, SiO_2, respectiv SiS_2, ci sînt sub formă de polimeri $(SiO_2)_n$, $(SiS_2)_n$ în care are loc repetarea tridimensională a legăturilor Si—O—Si, respectiv Si—S—Si.

3. *Acidul silicic şi silicaţii* se deosebesc de acidul carbonic şi carbonaţi, legătura *pπ-pπ* întîlnită în ionul CO_3^{2-} nu se găseşte în *grupările tetraedrice* SiO_4, *hibridizate* sp^3, care sînt *unite tridimensional*.

Grupările SiO_4 diferă şi de ionii PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, ClO_4^-, care au o existenţă discretă de particule; ionii PO_4^{3-} şi SO_4^{2-} pot forma dimeri $P_2O_7^{4-}$ şi $Si_2O_7^{2-}$, în timp ce în chimia clorului, numai Cl_2O_7.

4. *Energia legăturilor* Si—Si, Si—H, Si—X (X = Cl, Br, I) (tabelul 3.2.6) este *inferioară energiei legăturilor analoage ale carbonului*, fapt care explică reactivitatea mai mare şi stabilitatea mai mică a silanilor faţă de alcani, tendinţa inferioară a siliciului de a forma catene şi hidroliza uşoară a derivaţilor halogenaţi. *Energia de legătură* Si—O şi Si—F este însă *superioară legăturilor* C—O şi C—F, din care cauză *legătura* Si-O, *deosebit de stabilă* (111,0 kcal/mol), *apare în toate combinaţiile naturale ale siliciului şi constituie o caracteristică chimică a acestuia.*

5. *Legăturile* Si—H *şi* Si—Cl *sînt mai reactive decît legăturile* C—H şi C — Cl, iar *polaritatea* lor *superioară*, $\overset{(+)}{Si}—\overset{(-)}{Cl}$, explică atacul nucleofil al ionilor HO^- asupra siliciului.

6. *Reactivitatea superioară a silanilor şi derivaţilor halogenaţi ai siliciului* se explică nu numai prin energia legăturilor Si—H(X) < C—H(X), dar şi existenţa *OA 3d*, a căror nivele energetice, destul de apropiate de cele ale *OA* 3*s* şi 3*p*, permit o hibridizare sp^3d^2, ca în $[SiF_6]^{2-}$.

Posibilitatea participării *OA* 3*d* ale siliciului la formarea de noi legături explică, *hidroliza silanilor şi a* SiX_4, cînd apar complecşi intermediari neizolaţi şi lipsa de stabilitate a hidroxiderivaţilor siliciului, analogi alcoolilor şi stabilitatea mare, în schimb, a compuşilor care conţin legături Si—O—Si (fig. 17.8).

7. Avînd o *electronegativitate inferioară carbonului* (2,5), siliciul (1,8), are un *caracter electronegativ inferior carbonului* și manifestă o *afinitate mai mare față de oxigen și fluor*, elementele cu cel mai accentuat caracter electronegativ, decît față de hidrogen.

17.7. COMBINAȚIIE SILICIULUI CU HIDROGENUL ȘI CU HALOGENII

17.7.1. SILANII

1. *Silanii* de tip Si_nH_{2n+2} se obțin, în amestec, prin acțiunea acizilor diluați asupra siliciurilor (Mg_2Si); separarea lor este dificilă și se face cromatografic.

2. *Comportarea chimică* a silanilor este mult diferită de cea a alcanilor. Astfel, spre deosebire de alcani, stabili și cu reactivitate redusă, silanii au o *stabilitate termică mică*, care scade cu creșterea numărului atomilor de siliciu din moleculă și o reactivitate chimică mare.

3. *Încălziți în aer*, în absența aerului, se descompun, silanul la 400°C, disilanul la 300°C. În *prezența aerului*, cu excepția monosilanului, *se aprind* spontan formînd SiO_2 și H_2O; SiH_4 se aprinde în oxigen.

4. Silanii sînt *stabili față de apă* și *acizi minerali diluați*; *bazele* chiar diluate, catalizează reacția lor de *hidroliză*, în care legăturile Si—H sînt înlocuite cu legături Si—OH, ca produs final obținîndu-se gel de silice. Reacția totală și reacțiile parțiale cu formarea unor intermediari nestabili, în care silanul este octaedric, sînt redate în figura 17.8:

$$SiH_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4H_2; \quad Si_3H_8 + 6H_2O \rightarrow 3SiO_2 + 10H_2$$

5. *Cu hidroxizii alcalini* formează *silicați* și pun în libertate hidrogen.

$$Si_nH_{2n+2} + 2nNaOH + nH_2O \rightarrow nNa_2SiO_3 + (3n + 1)\ H_2.$$

6. Au *caracter reducător superior alcanilor*, reduc $KMnO_4$ la MnO_2, Fe^{3+} la Fe^{2+}, Cu^{2+} și Ag^+ la elementele respective, Hg^{2+} la Hg_2^{2+};

$$3SiH_4 + 4KMnO_4 \rightarrow 3Si + 2K_2O + 4MnO_2 + 6H_2O$$

7. *Cu halogenii reacționează exploziv* și formează, prin substituirea atomilor de hidrogen cu atomii de halogeni, *halogenosilani*.

8. *Reacționează și cu hidracizii halogenilor*, în prezența AlX_3, formînd *halogenosilani* (deosebite de alcani); reacția indică afinitatea mai mare a siliciului față de halogeni decît față de hidrogen.

9. Se cunosc și silani macromoleculari: *polisilena* (SiH_2) și *polisilina*, $(SiH)_n$.

17.7.2. HALOGENURILE SILICIULUI

1. *Siliciul formează cu halogenii*, *halogenuri* de tipul Si_nX_{n+2} dintre care mai importante sînt cele cu $n = 1$, adică SiX_4(X = F, Cl, Br, I) (tabelul 17.4). Se obțin prin sinteză directă din elemente, la temperatura ordinară (SiF_4) sau la încălzire, sau conform reacțiilor:

$$SiO_2 + 2CaF_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow SiF_4 + 2CaSO_4 + 2H_2O; \quad SiO_2 + C + 2Cl_2 \xrightarrow{700°C} SiCl_4 + 2CO$$

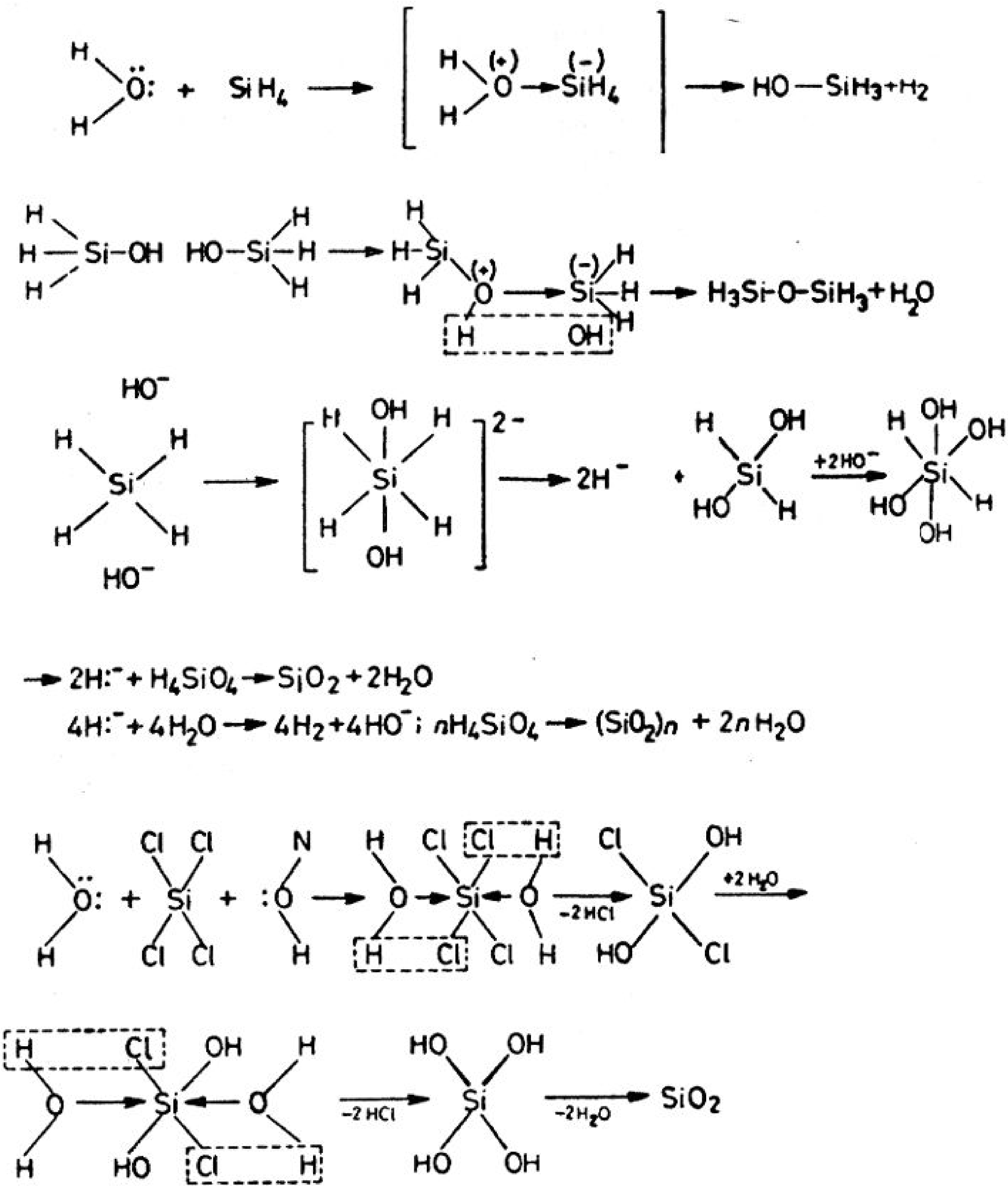


Fig. 17.8. Hidroliza moleculelor de SiH_4 şi $SiCl_4$.

Tabelul 17.4

Tetrahalogenurile siliciului

	SiF_4	$SiCl_4$	$SiBr_4$	SiI_4
pt, °C	−77	−70	5	120,5
pf, °C	−65	57,6	153	290
d(Si−X), Å	1,54	2,01	2,10	2,33
Energie de legătură (Si−X), kcal/mol	143	96	76	—

Sînt compuşi covalenţi, nepolari (*hibridizare* sp^3), a căror densitate, *pt*, *pf* şi reactivitate cresc de la SiF_4 la SiI_4; energia legăturii E—X, ΔH şi stabilitatea scad în acelaşi sens.

Spre deosebire CX_4, halogenurile siliciului pot funcţiona ca *acceptori de perechi de electroni*, utilizînd *OA 3d*, ceea ce explică *hidroliza lor uşoară* (fig. 17.8) şi formarea de aducţi, $SiF_4 \cdot NR_3$, $SiF_4 \cdot 2NR_3$ şi de hexafluorosilicaţi, $[SiF_6^{2-}]$.

2. *Acidul hexafluorosilicic*, $H_2[SiF_6] \cdot 2H_2O = (H_3O^+)_2SiF_6$ (*pt* 19°C) se obţine conform reacţiilor:

$$SiF_4 + 2HF \rightarrow H_2[SiF_6]\,; \quad Ba[SiF_6] + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2[SiF_6].$$

Este un *acid diprotic* tare, comparabil cu H_2SO_4 la concentraţii egale.

3. *Fluorosilicaţii sau fluaţii*, sînt incolori, solubili în apă, cu excepţia celor de sodiu, potasiu şi bariu, greu solubili.

Prin calcinare se descompun în SiF_4 şi în halogenura metalului respectiv, iar cu hidroxizii alcalini formează silicaţi şi fluoruri.

Ionul $[SiF_6]^{2-}$, izomorf cu $[TiF_6]^{2-}$, $[ZnF_6]^{2-}$, $[SnF_6]^{2-}$, are o structură octaedrică (hibridizare sp^3d^2).

17.7.3. POLISILANII PERHALOGENAŢI

Siliciul formează şi halogenuri de tipul Si_nX_{2n+2} în care $n \geq 2$, de la Si_2X_6 la $Si_{25}X_{52}$. Astfel prin trecerea $SiCl_4$ în stare de vapori peste o vergea de SiC încălzită electric la 1200—1300°C, se obţin *silanii perclorurați*, ca Si_2Cl_6 ... Si_4Cl_{10} ... $Si_{25}Cl_{52}$; intermediar se formează (SiH_2), nestabilă, care se intercalează în clorurile de siliciu.

17.7.4. HALOGENO-SILANII

Halogenosilanii sînt de tipul $SiHX_3$, SiH_2X_2 şi $SiHX_3$ (X = F, Cl, Br, I) sau SiH_2XY şi se obţin prin acţiunea HX asupra silanului în prezenţa $AlCl_3(AlBr_3)$, cînd hidracidul utilizează, probabil, un *OA d* a siliciului.

17.7.5. OXISILANI. SILICONI

1. *Siloxanii. a) Monohalogenosilanii* hidrolizează uşor şi formează un hidroxisilan (silanol). Deoarece legătura Si—OH este nestabilă, elimină o moleculă de apă, prin intermediul unui *OA 3d* a siliciului, transformîndu-se într-un eter, *disiloxanul* $(SiH_3)_2O$.

b) Dihalogenosilanii, SiH_2X_2, formează prin hidroliză un dihidroxiderivat, $SiH_2(OH)_2$, care prin eliminare de apă, trece într-un polimer liniar, $(SiH_2O)_n$, denumit *prosiloxan*.

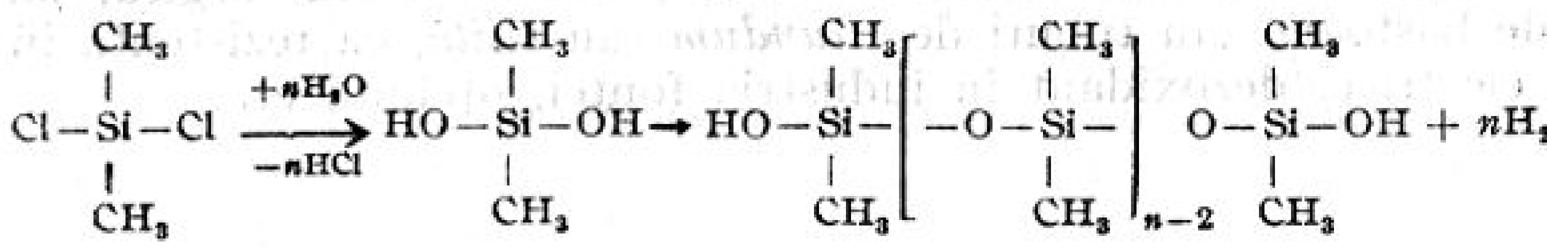
c) Trihalogenosilanii, $SiHX_3$, prin hidroliză ar trebui să formeze un trihidroxiderivat, $SiH(OH)_3$; practic se obţine, prin eliminare de apă, un polimer tridimensional, cu structură complexă.

Deoarece legăturile Si—H din polisiloxani sînt hidrolizabile şi se transformă în legături Si—OH, la hidroliza lor completă, se formează acidul silicic H_4SiO_4, care printr-un mecanism analog cu cel de sus, trece în SiO_2.

2. *Siliconii.* Alchilclorsilanii cu atomii de clor legați de siliciu hidrolizează, la fel ca $SiCl_4$ și formează *silanolii* corespunzători, de tipul $R_nSi(OH)_{4-n}$.

În stare pură alchilsilanolii, lichide incolore, cu miros de camfor, sînt nestabili și prin eliminare de apă, se transformă în *siloxani.*

Dimetilsilandiodul, obținut prin hidroliza dimetilclorsilanului, formează polisiloxani, compuși macromoleculari liniari, ciclici sau ramificați, numiți *siliconi.*



Polimerii ciclici sau *ciclo-siloxanii* sînt de tipul $(CH_3)_2SiO)_n$, cu $n \geqslant 3$;

În funcție de raportul R/Si, siliconii se împart în:

— *siliconi fluizi* sau *uleiuri de siliconi,* cu $R/Si > 2$;

— *elastomeri* sau *cauciucuri de siliconi,* cu $R/Si = 2$;

— *rășini de siliconi,* cu $R/Si < 2$.

Siliconii au o stabilitate termică mare, nu se oxidează nici la 200—260 °C, vîscozitatea lor variază puțin cu temperatura, sînt practic nereactivi și au *proprietăți antispumante și hidrofobe.*

17.8. COMBINAȚIIE SILICIULUI CU SULFUL ȘI CU CARBONUL

17.8.1. SULFURA DE SILICIU, SiS_2

Sulfura de siliciu se obține prin topirea siliciului amorf cu sulful sau conform reacțiilor:

$$3SiO_2 + 2Al_2S_3 \xrightarrow{1200\,°C} 2Al_2O_3 + 3SiS_2; \quad SiO_2 + 2FeS + 2C \xrightarrow{1650\,°C} SiS_2 + 2Fe + 2CO$$

Se prezintă sub formă de ace mătăsoase, cu *pt* 1090 °C, *pf* 1130 °C; prin ardere trece în SiO_2 și SO_2, iar prin hidroliză în SiO_2 și H_2S. În mod analog cu CS_2, formează cu sulfuri metalice, tiosilicați, $M^I_2SiS_3$. Are o structură macromoleculară, în care tetraedre de SiS_4 (*hibridizare* sp^3) sînt astfel unite, încît planurile pătratelor sînt alternativ perpendiculare; catenele infinite sînt unite în cristal prin forțe slabe van der Waals.

17.8.2. CARBURA DE SILICIU. CARBORUNDUL, SiC

Carbura de siliciu se obține prin încălzirea, în cuptor electric, cu electrozi de cărbune, a unui amestec de cuarț și cocs. În stare pură formează cristale incolore, cu $d = 3,2$, *pt* 2717 °C, bune conductoare, cu *duritate apropiată de cea a diamantului,* 9,5. Are o structură de tip diamant în care jumătate din atomii de carbon au fost înlocuiți cu atomi de siliciu.

Din punct de vedere chimic este stabilă ($\Delta H = -25$ kcal/mol), deosebit de rezistentă la agenții chimici, nu este atacată de clor, oxigen, sulf,

acizi minerali, $KClO_3$ topit, $HNO_3 + HF$ pînă la 600°C. La temperaturi ridicate 1000—1600°C reacţionează cu peroxizii şi carbonaţii alcalini topiţi, conform reacţiilor:

$$SiC + 4Na_2O_2 \rightarrow Na_2CO_3 + Na_2SiO_3 + 2Na_2O$$

$$SiC + 3Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SiO_3 + 2Na_2O + 4CO$$

Este utilizată în industria abrazivelor, industria siderurgică, iar sub formă de bastoane sau tuburi de *silundum* sau *silită*, ca rezistenţă în cuptoarele electrice, dezoxidant în industria fontei, oţelului etc.

17.9. COMBINAŢIILE SILICIULUI CU OXIGENUL

17.9.1. DIOXIDUL DE SILICIU SAU SILICEA

1. *Dioxidul de siliciu* SiO_2, este foarte răspîndit în natură, atît cristalizat şi incolor *(cuarţ, cristal de stîncă)* cît şi colorat: *citrinul* (galben), *cuarţul fumuriu* (brun), *morionul* (negru), *ametistul* (violet), *aventurina* (roşiatică) cît şi amorf în: *pămînt de infuzorii, tripoli, opalul, calcedonia, onixul, jaspul, cremenea, nisipul.*

Cristalizat se întîlneşte sub trei modificaţii polimorfe, stabile în intervalele de temperatură indicate în figura 17.9.

Transformările polimorfe $\alpha \rightleftarrows \beta$ sînt *reversibile, enantiotrope* şi au loc numai cu deformarea legăturilor Si—O, fără desfacerea sau refacerea lor. Formele cristaline ale silicei au o *structură tetraedrică*, în care fiecare atom de siliciu este înconjurat şi legat covalent de 4 atomi de oxigen, care la rîndul lor sînt legaţi de alt atom de siliciu ş.a.m.d. Vîrfurile fiecărui tetraedru SiO_4 sînt comune cu ale altor 4 tetraedre similare, întregul cristal macromolecular fiind format dintr-o mulţime de tetraedre SiO_4, avînd vîrfuri comune.

Modul de legare al tetraedrelor SiO_4, care alcătuiesc cristalul, diferenţiază cuarţul, de tridimit şi cristobalit.

2. *Încălzit peste* 1600°C, *cuarţul se înmoaie ca o pastă*, care la răcire ia forma sticlei, *sticlă de cuarţ*, proprietate care permite *prelucrarea* lui

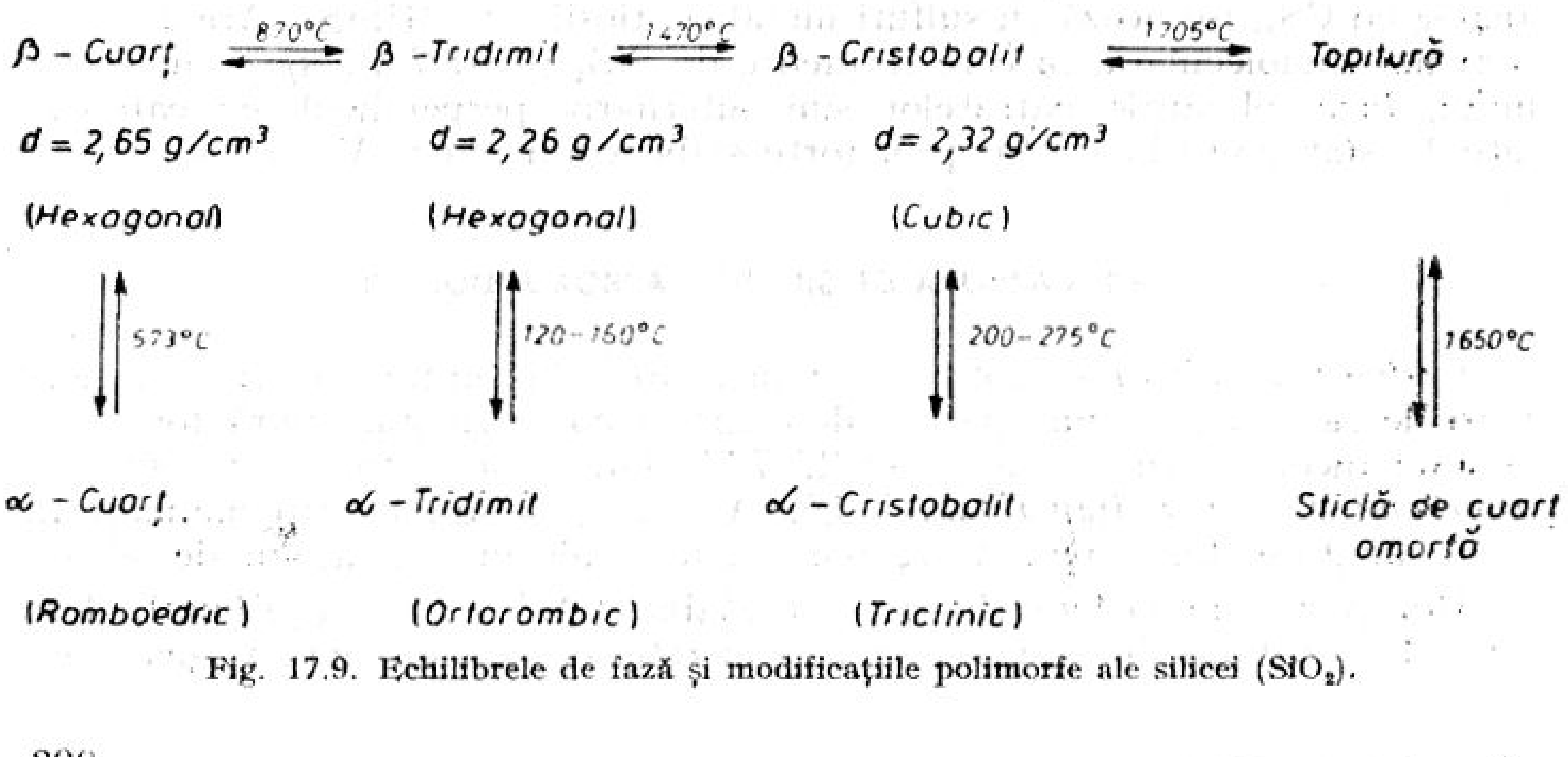


Fig. 17.9. Echilibrele de fază şi modificaţiile polimorfe ale silicei (SiO_2).

prin *turnare* și *sulflare* ca și în cazul sticlei. *Vasele de cuarț sînt foarte rezistente la acizi* (exceptînd HF, H_3PO_4 peste 400°C și hidroxizi alcalini), au un *coeficient de dilatație termică de 20 ori mai mic decît al sticlei*, și sînt transparente la lumina *UV*.

3. *Proprietăți chimice*. Dioxidul de siliciu are o *stabilitate termică foarte mare* ($\Delta H = -111{,}0$ kcal/mol și o *rezistență* ridicată față de *agenții chimici*, datorită structurii sale macromoleculare. *Reacționează* cu F_2, HF sau *compuși ai fluorului* cu *nemetale*, cu formare de SiF_4. Este *redus la siliciu* de metale alcaline, Mg, Al, C, B la temperaturi de peste 1600°C. Dioxidul de siliciu *are caracter de anhidridă*, insolubilă, a acidului silicic și *formează* cu bazele tari, în soluție sau în topitură, cu oxizii bazici topiți, *silicații respectivi*. Avînd o stabilitate termică mare și fiind nevolatilă, SiO_2, deplasează la calcinare, din săruri, anhidridele mai volatile ale acizilor tari, inclusiv SO_3 și P_2O_5.

17.9.2. ACIDUL SILICIC. SILICAȚII

1. *O soluție apoasă de silicat de sodiu (sticlă solubilă)* formează prin acidulare acidul silicic, H_4SiO_4, inițial sub formă monomeră, solubil în apă. Fiind un *acid tetraprotic*, mai slab decît acidul carbonic, $K_{a_1} \simeq 10^{-10}$ și $K_{a_2} \simeq 10^{-12}$, la 25°C, în soluție apoasă se condensează și formează structuri macromoleculare, tridimensionale, din ce în ce mai mari (fig. 17.10).

Inițial în soluție se formează un *sol*, care conține molecule de tipul descris, cu dimensiuni relativ mici, solubile în apă; pe măsura procesului de condensare se obțin *acizi polisilicici*, de tipul, $H_{2n+2}Si_nO_{3n+1}$ cu dimensiuni din ce în ce mai mari, care depășind anumită limită, devin insolubili, obținîndu-se o masă gelatinoasă translucidă, care conține încă multă apă; solul coagulează obținîndu-se un *gel*: Gelurile de silice proaspăt preparate pot conține la un mol SiO_2 pînă la 330 moli apă, legate fizic. În timp, mai repede la încălzire, ele pot pierde apa transformîndu-se în mase pulverulente, amorfe, uscate, numite *xerogeluri* (*silicagel, actigel*, etc), care au o suprafață internă și porozitate mare și o putere de adsorbție asemănătoare cărbunelui activ. În tehnică se utilizează *silicagelul sticlos*, macroomogen, *silicagelul mat*, cretos în stare pulverizată și aglomerat, *silicagelul fulgi*, alb și foarte voluminos, *silicagelul perlat*, avînd particule sferice, precum și *supersilul* cu particule foarte fine 0,01 ... 0,1 μ, mult solicitat în industria cauciucului, lacurilor, tușurilor, vopselelor de tipar etc.

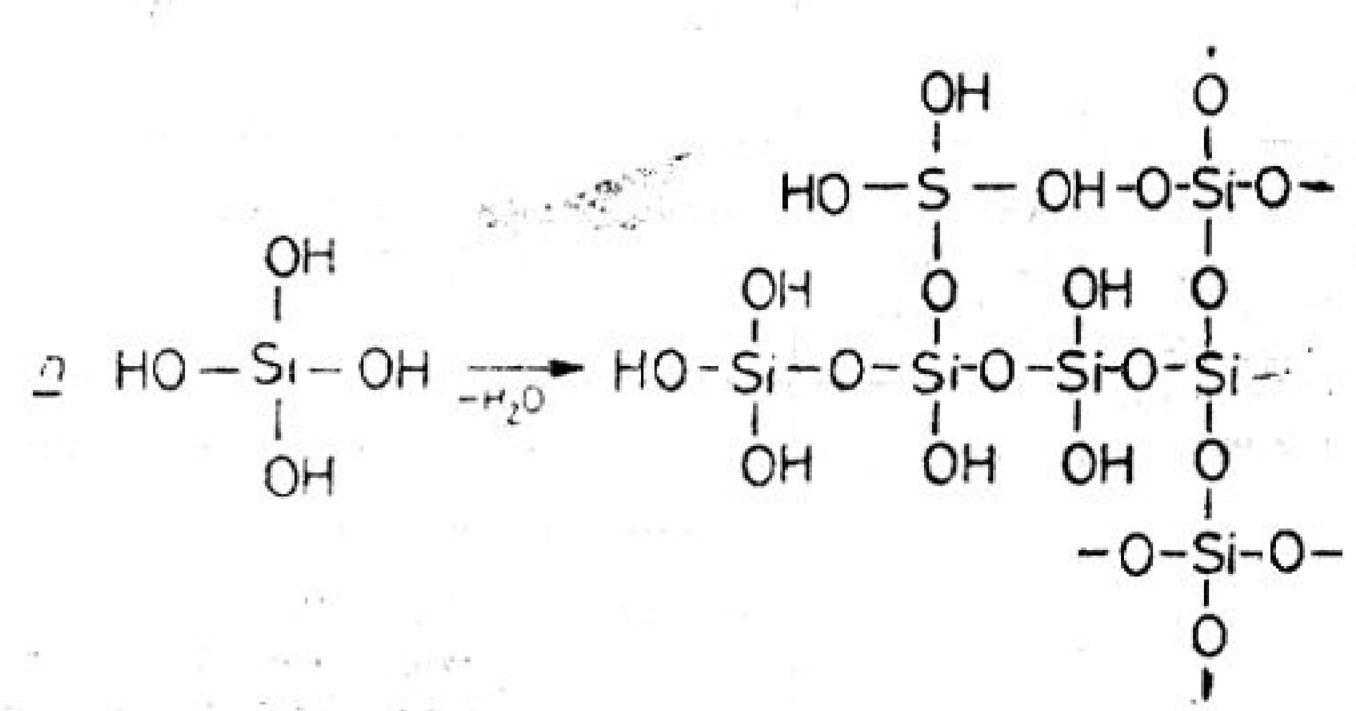


Fig. 17.10. Model de condensare a moleculelor de acid silicic.

Tipuri mai importante de silicați

Silicați proveniți din roci „acide" cu > 60% SiO_2 (granite, pegmatite etc.)	*Silicați esențiali*	***Feldspați:*** $nSiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot MO$ $M = K_2, Na_2, Ca$ $n = 6$(de obicei)		*Ortoză:* $6SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot K_2O$ *Algit:* $6SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot Na_2O$ *Labrador:* $3SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot Na(Ca)O$ *Anorit:* $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot CaO$
		Feldspatoizi		$6SiO_2 \cdot 3Al_2O_3 \cdot 3Na_2O(+S - Cl)$ *(Ultramarin)*
		Mice $mSiO_2$, M_2O_3, nO,O $p.H_2O$	Fără Mg	*Muscovit:* $6SiO_2 \cdot 3Al_2O_3 \cdot K_2O \cdot 2H_2O$ *Lepidolit:* $3SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot K_2(Li_2)O, (F, H_2O)_2$
			cu Mg	*Biotit:* $3SiO_2, Al_2(Fe_2)O_3, (K_2, H_2)O, 2(Mg, Fe)O$
	Silicați ca accesori	***Granite:***		***Sfenul*** sau *titanitul:* $SiO_2 \cdot TiO_2 \cdot CaO$
		Pegmatite:		***Turmalina:*** $12SiO_2 \cdot 3B_2O_3 \cdot 6Al_2O_3 \cdot 8MO, 4H_2O$; $M = (Mg, Fe, Li_2)$ *Topazul:* $Al_2SiO_2(F, OH)_2$
		Silenite:		***Zirconul:*** $SiO_2 \cdot ZrO_2$
Silicați proveniți din roci „bazice" cu ≤ 60% SiO_2 (peridot, bazalt etc.)	*Silicați esențiali*	***Amfiboli*** (silicați de Ca și Mg cu Fe(II) ***Piroxeni*** (silicați de Ca cu Mg, Fe, Al (<8%)		
	Silicați ca accesorii unor roci	*Zeoliții* (compoziția feldspaților + 12 − 15% H_2O		
Silicați metamorfizați (acțiunea apei, căldurii asupra silicaților precedenți)	*Silicați de aluminiu*	Cu apă de cristalizare		Grupa: *Caolinitului:* $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ *Haolzitului:* $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \cdot 2H_2O$ *Argile*
	Silicați micști de aluminiu și alte metale	Anhidri sau slab hidratați		*Grenați:* $3SiO_2 \cdot Al_2(Fe_2Cr_2)O_3$, $3Ca(Mg, Fe, Mn, Cr)O$
		Hidratați		*Clorite:* silicați de Al și Mg + puțin Fe
			Serpentine	*Talc:* $4SiO_2 \cdot 3MgO \cdot H_2O$ *Magnesită:* $3SiO_2 \cdot 2MgO \cdot 4H_2O$ *Serpentină:* $2SiO_2 \cdot 3MgO \cdot 2H_2O$

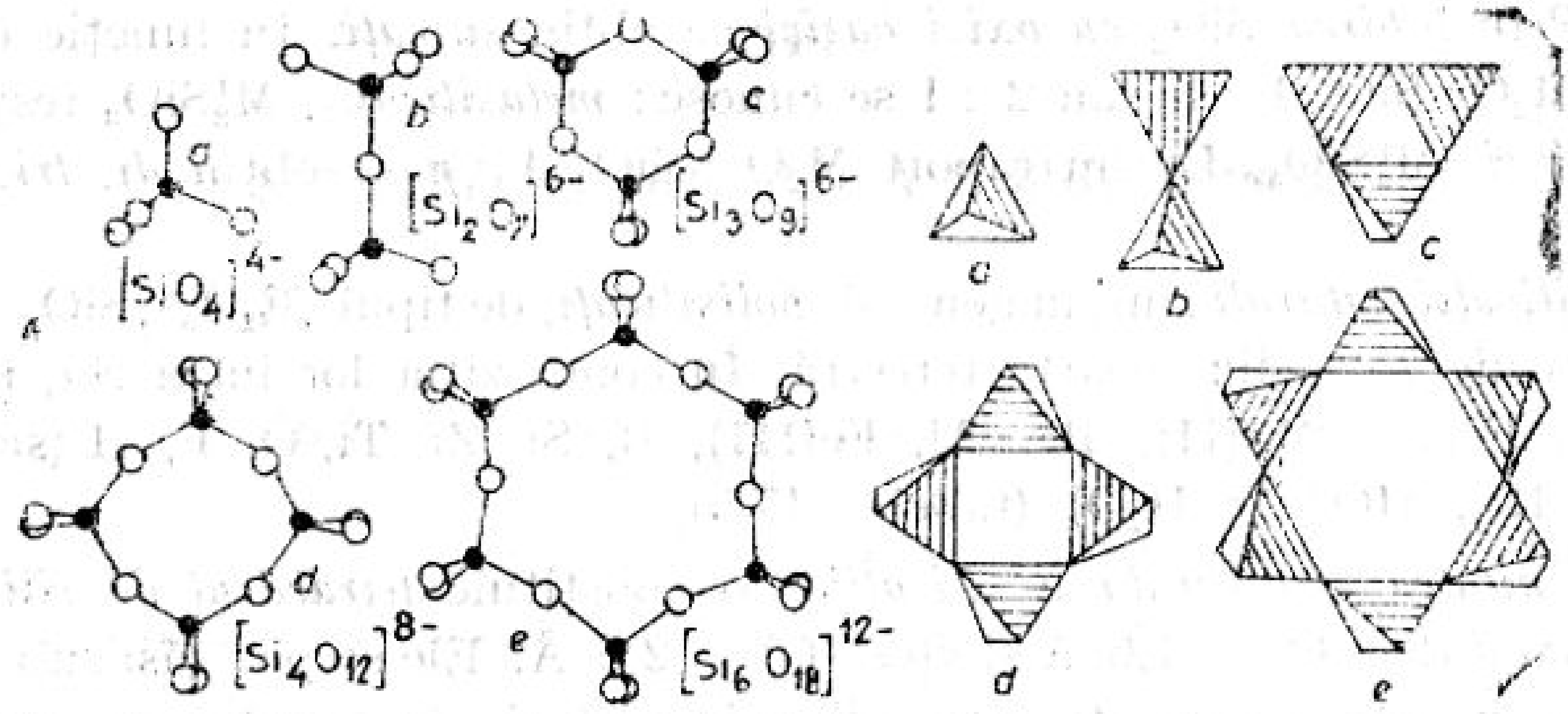


Fig. 17.11. Tipurile diverselor grupe de tetraedri de siliciu şi oxigen.

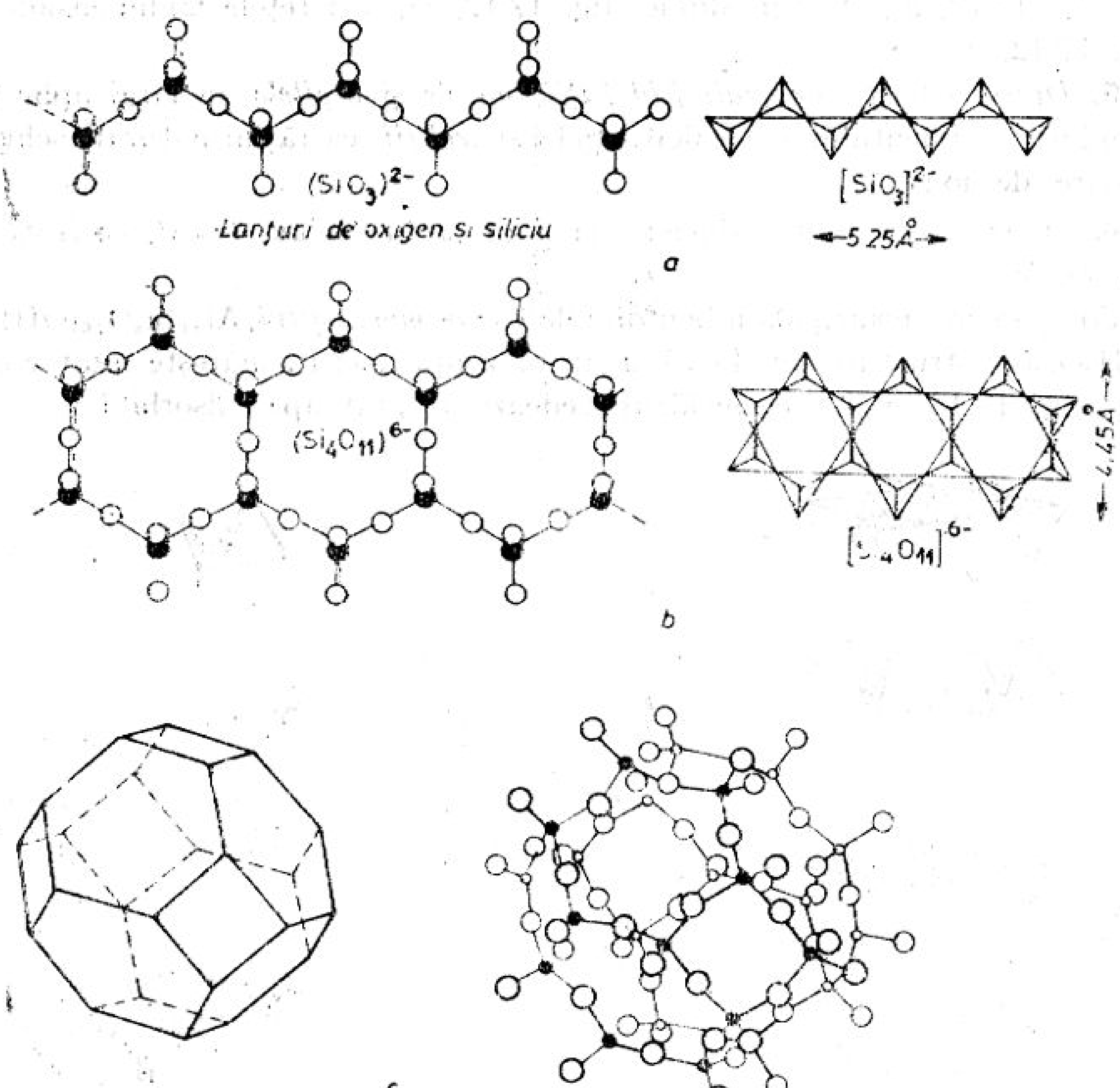


Fig. 17.12. Tipuri de lanţuri infinite simple şi de tetraedrii de siliciu şi oxigen:
— lanţuri infinite simple; *b* — straturi duble de tetraedre de siliciu şi oxigen; *c* — reţele tridimensionale infinite din ultramarin construite din grupe SiO_4^{4-} având toate vîrfurile comune cu grupe similare vecine.

2. *Prin topirea* SiO_2 *cu oxizi bazici* se obțin *silicați*. În funcție de raportul $M_2O : SiO_2$ 1 : 1 sau 2 : 1 se cunosc: *metasilicații*, $M_2^ISiO_3$ respectiv *ortosilicații*, $M_4^ISiO_4$. La un raport $M_2O : SiO_2$ 1 : *n* se obțin *di, tri, polisilicați*.

3. *Silicații naturali* sînt, în general, *polisilicați*, de tipul $_xE_2O_3 \cdot {}_ySiO_2 \cdot {}_zH_2O$, și constituie 75% din scoarța terestră. În compoziția lor intră Na, K, Li, Ca, Mg, Fe(II), Mn(II), Be, Al, Fe(III), B, Si, Zr, Ti, O, F, H (sub formă de H^+, HO^- și H_2O) (tabelul 17.5).

4. *Unitatea structurală a silicaților* o constituie *tetraedrul de siliciu și oxigen* cu *d* (Si—O) = 1,6 Å și *d*(O—O) = 2,6 Å. Ele se pot găsi sub formă de grupe izolate sau legate între ele prin vîrfuri. În funcție de prezența sau absența legăturilor tetraedrelor de siliciu și de felul ei, se cunosc mai multe forme spațiale ale anionilor complecși polisilicici: tetraedre izolate, SiO^{4-} (fig. 17. 11, *a*), legate cu ajutorul unor cationi metalici, tetraedre unite prin colțuri (fig. 17.11, *b, c, d, e*), sau formînd lanțuri infinite simple (fig. 17.12, *a*), straturi duble (fig. 17.12, *b*), sau rețele tridimensionale (fig. 17.12, *c*).

5. *Dintre silicații naturali feldspații, micele* și *argilele* au largi aplicații în industria cimentului, ceramicii, sticlei și *zeoliții*, ca rășini naturale schimbătoare de ioni.

6. *În farmacie*, dintre silicații naturali, *aplicații* au, *talcul, caolinul* și *bentonitele*.

Componenta principală a bentonitelor, *montmorilonitul*, $Al_2[Si_4O_{10}(OH)_n] \cdot nH_2O$, (cu structura fig. 17.13, *a*) în prezența apei își mărește mult volumul (fig. 17.13, *b*) iar la încălzire cedează treptat apa adsorbită.

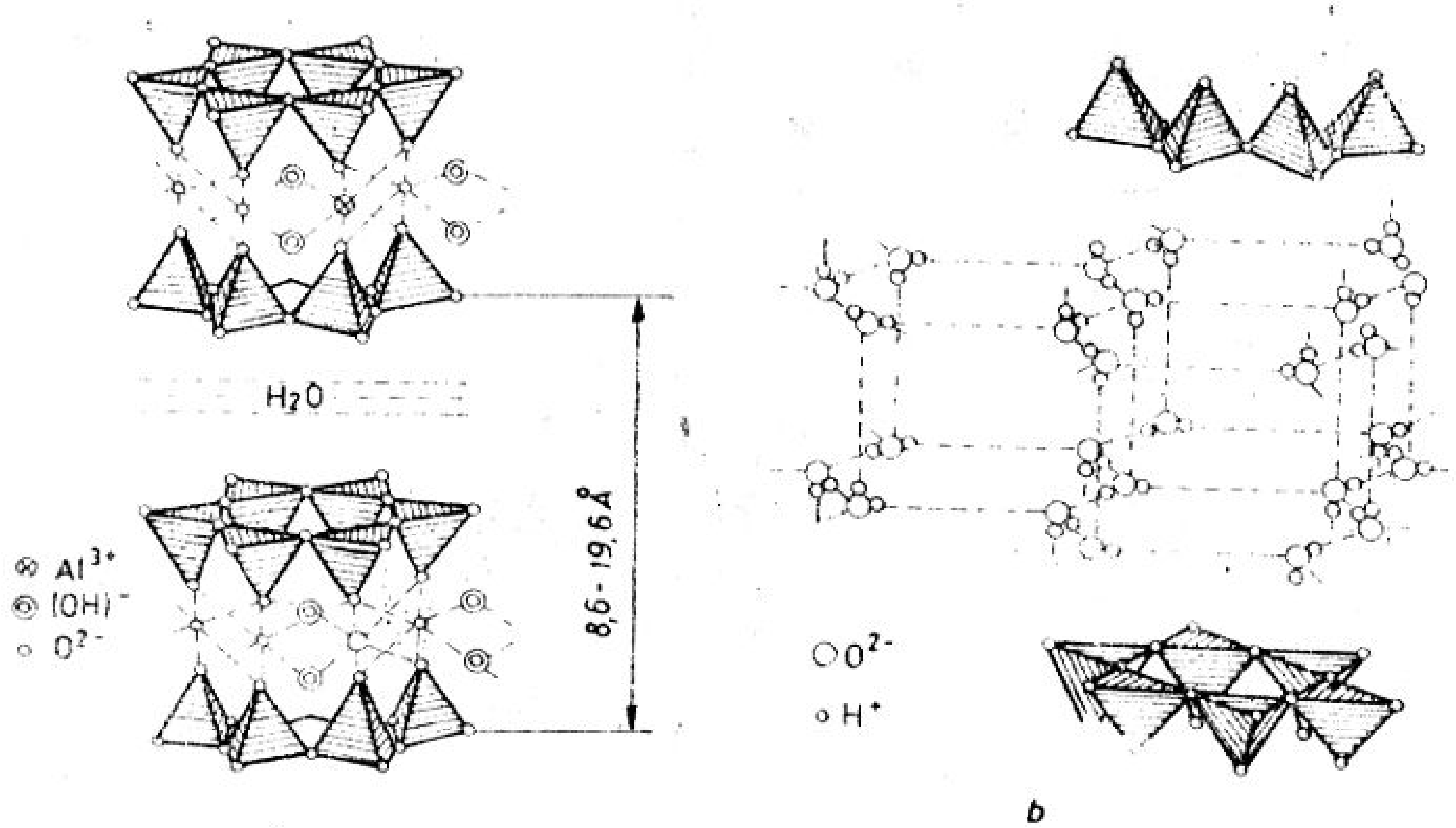


Fig. 17.13. Structura montmorilonitului. Structura apei între pachetele de straturi la montmorilonit.

18

NEMETALELE DIN GRUPA A III-A. BORUL

18.1. PROPRIETĂŢI FIZICE ŞI STRUCTURĂ

Borul cristalizat prezintă *4 modificaţii alotrope*, dintre care forma α- şi β-*romboedrică* şi α-*pătratică* sînt mai bine studiate. Structura lor are la bază *icosaedrul*, cu 12 atomi (fig. 18.1).

Borul cristalizat are $d = 2,34$, cel amorf 1,73 şi *pt* $2250 \pm 50°C$; este foarte dur, greu volatil, insolubil în solvenţi obişnuiţi, exceptînd metalele topite, proprietate care îl apropie de carbon şi siliciu. Are o conductivitate electrică mică, care creşte mult la încălzire.

18.2. PROPRIETĂŢI CHIMICE

1. Borul cu configuraţia electronică exterioară: $2s^22p^1$, dispune de *trei electroni de valenţă* dintre care un singur electron necuplat, puternic reţinuţi, $PI = 8,3$ eV, din cauza razei sale atomice mici (0,82Å). În condiţii obişnuite ale reacţiilor chimice, atomul de bor nu cedează electroni şi nu formează compuşi în care să se întîlnească sub formă de ioni monoatomici pozitivi; ionul B^{3+}, cu configuraţia electronică a He, dar cu sarcină nucleară +5 nu poate exista, din care cauză borul, deşi are *configuraţie electronică tipic metalică, nu formează ioni pozitivi monoatomici, ci numai compuşi covalenţi, fiind elementul cu cel mai slab caracter electronegativ şi cu cel mai accentuat caracter reducător.*

Chimia borului se caracterizează prin formare de compuşi tricovalenţi, cu hibridizare sp^2, ca urmare a promovării unui electron $2s$ în $2p$, în urma tranziţiei electronice $s \rightarrow p$; OAp_z rămas liber, de energie joasă, orientată perpendicular pe planul orbitalilor hibridizaţi, explică proprietăţile acceptoare de electroni ale compuşilor tricoordinaţi ai borului faţă de ioni sau molecule care conţin perechi de electroni neparticipanţi. Acceptînd o pereche de electroni, compuşii borului de tip BX_3 manifestă proprietăţi de *acizi* Lewis.

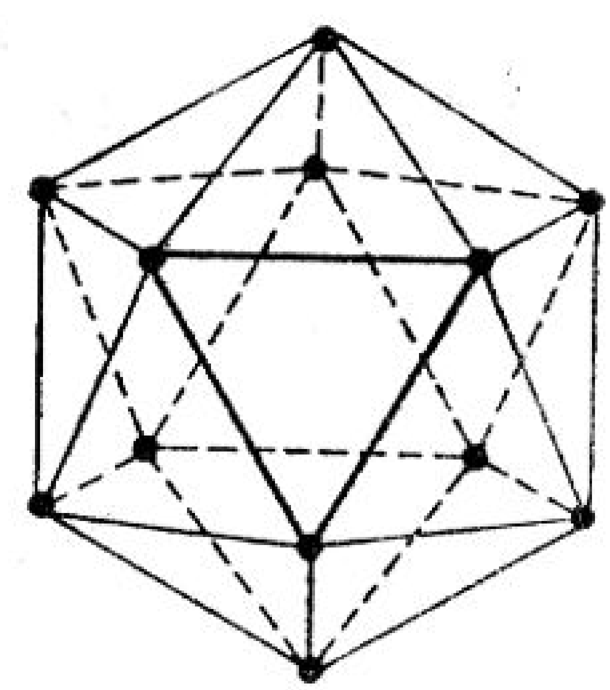
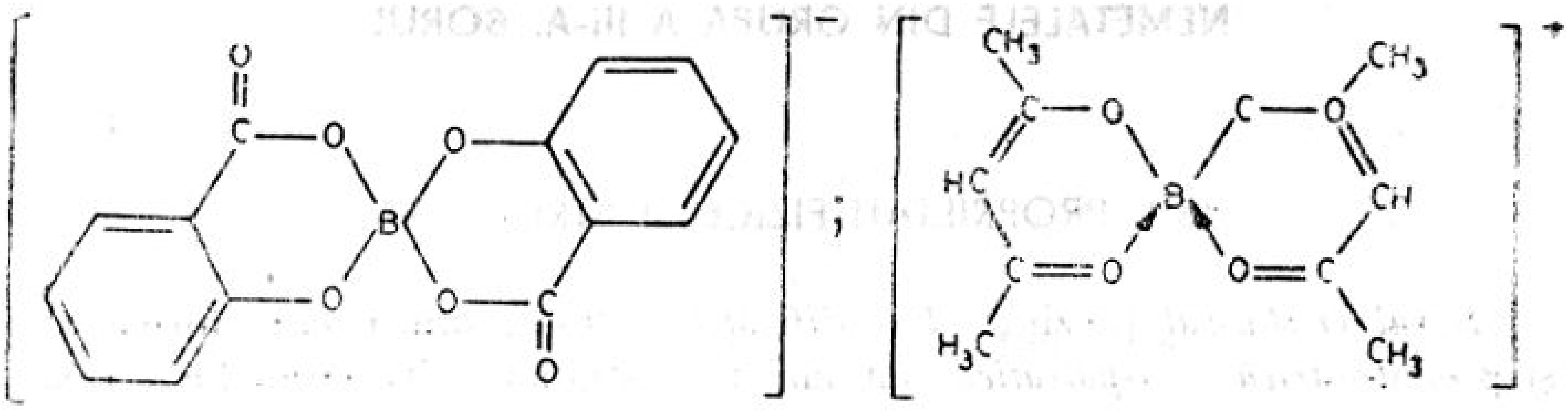


Fig. 18.1. Icosaedru 12.

Completarea octetului atomului de bor în compuşi poate avea loc şi prin acceptare de anioni, ca: H^-, X^-, radicalul fenil, cînd formează anioni $[BH_4]^-$, $[BX_4]^-$, $[B(C_6H_5)_4]^-$,

sau prin *formare de complecşi chelaţi* cu diferite substanţe organice ca dioli, difenoli, polioli, oxoacizi cu grupările funcţionale în *orto*.



2. *Borul cristalizat* este foarte *inert chimic; fin, amorf*, reacţionează cu *nemetale, metale* şi *substanţe compuse*; aşa cum se poate urmări în figura 18.2.

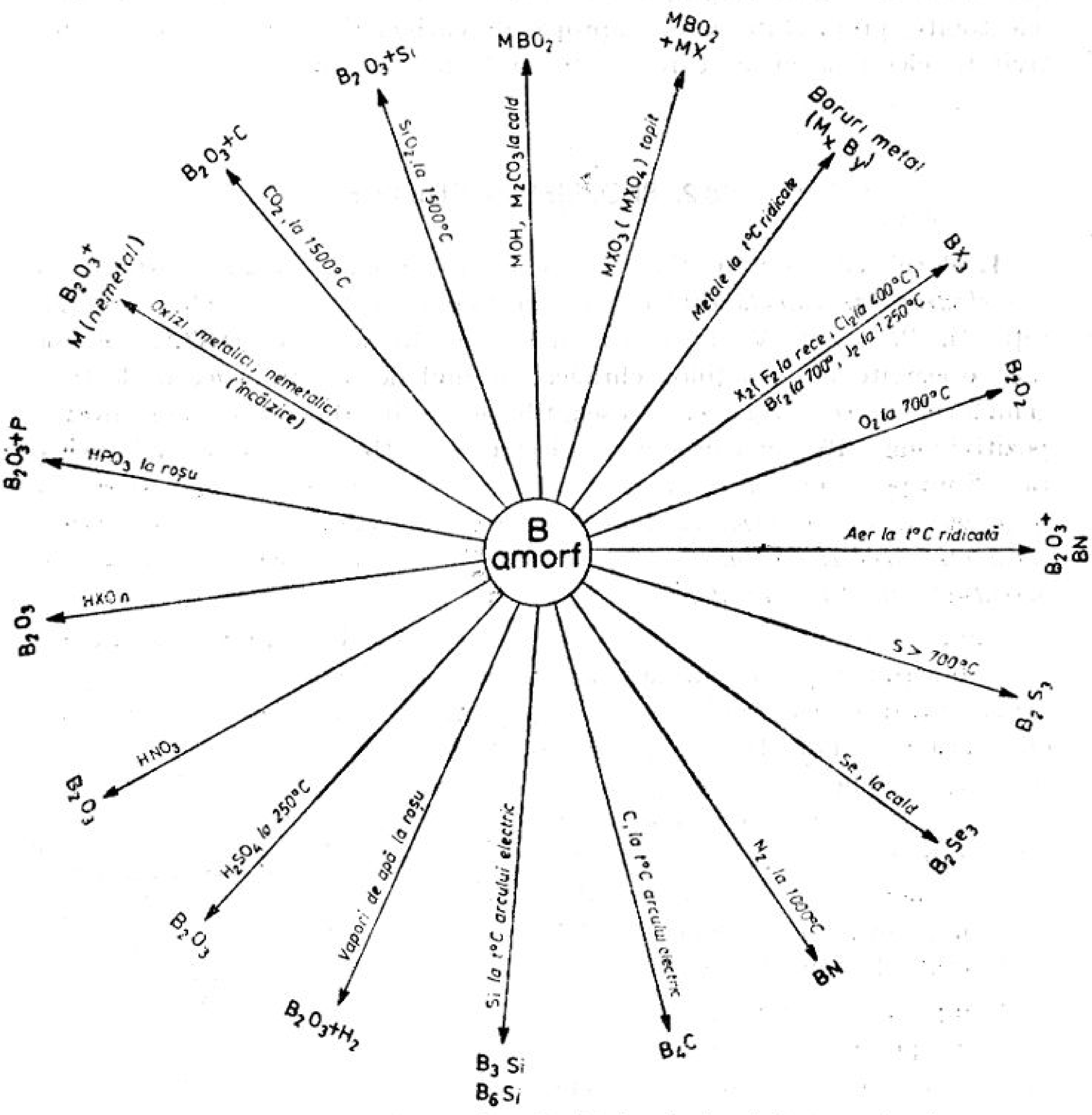


Fig. 18.2. Proprietăţile chimice ale borului.

Asemănarea diagonală bor-siliciu. Borul se aseamănă cu siliciul prin următoarele:

— *Acidul boric* şi *acidul silicic* au o comportare analoagă (acizi slabi, cu tendinţă mare de condensare), în timp ce $Al(OH)_3$ are un caracter amfoter.

— *Hidrurile borului* şi ale siliciului sînt volatile, inflamabile, hidrolizează uşor, în timp ce hidrurile aluminiului sînt solide, polimerizate.

— *Halogenurile borului* şi siliciului hidrolizează total (halogenuri nemetalice, formînd oxoacizii corespunzători, în timp ce hidroliza AlX_3 este parţială.

— *Trioxidul de bor,* B_2O_3 şi *dioxidul de siliciu,* SiO_2, au reţele macromoleculare; la încălzire formează în apropierea *pt* o masă viscoasă care la răcire ia forma sticlei, proprietate care explică folosirea B_2O_3 în industria sticlelor tip Jena, Duran, Pirex, Palex, Sial etc., foarte rezistente la agenţii chimici şi cu coeficient mic de dilatare.

Încălzit cu oxizi metalici B_2O_3 formează, ca şi SiO_2, boraţii şi silicaţii respectivi, cu aspect sticlos. Unii metaboraţi care conţin gruparea $(BO_2)_x$ au structuri similare cu unii metasilicaţi, care conţin gruparea $(SiO_3)_x$.

3. *Asemănarea verticală bor-aluminiu.* În grupă borul se aseamănă cu aluminiul prin caracterul de *acid* L e w i s al halogenurilor borului şi ale aluminiului de tip EX_3 şi prin comportarea esterilor borului de tip $B(OR)_3$, analogi alcooxizilor aluminiului, $Al(OC_2H_5)_3$, compuşi volatili, care ard cu o flacără verde caracteristică.

18.3 COMBINAŢIILE BORULUI CU HIDROGENUL

18.3.1. HIDRURILE BORULUI (BORANII)

1. *Obţinerea boranilor* se face conform reacţiilor:

$$2BBr_3 + 6H_2 \xrightarrow{200-400°C} {}_2B_2H_6 + 6HBr;$$

$$2Mg_3B_4 + 12H_2O \rightarrow 2B_4H_{10} + 6Mg(OH)_2$$

$$2BCl_3 + 6LiH \xrightarrow[AlCl_3]{(C_2H_5)_2O} {}_2B_2H_6 + 6LiCl$$

$$4BCl_3 + 3Li[AlH_4] \rightarrow 2B_2H_6 + 3Li[AlCl_4]$$

Unele proprietăţi fizice, structura şi parametrii structurali ai boranilor sînt indicaţi în tabelul 18.1 şi în figurile 18.3 şi 18.4

2. *Boranii* sînt *puţin stabili* la încălzire se descompun uşor trecînd în alţi borani între care se stabilesc diferite echilibre (fig. 18.5). La încălzire la roşu disociază în elemente, au deci un *caracter puternic reducător.* În prezenţa oxigenului ard (unii se aprind spontan) şi formează B_2O_3 şi apă.

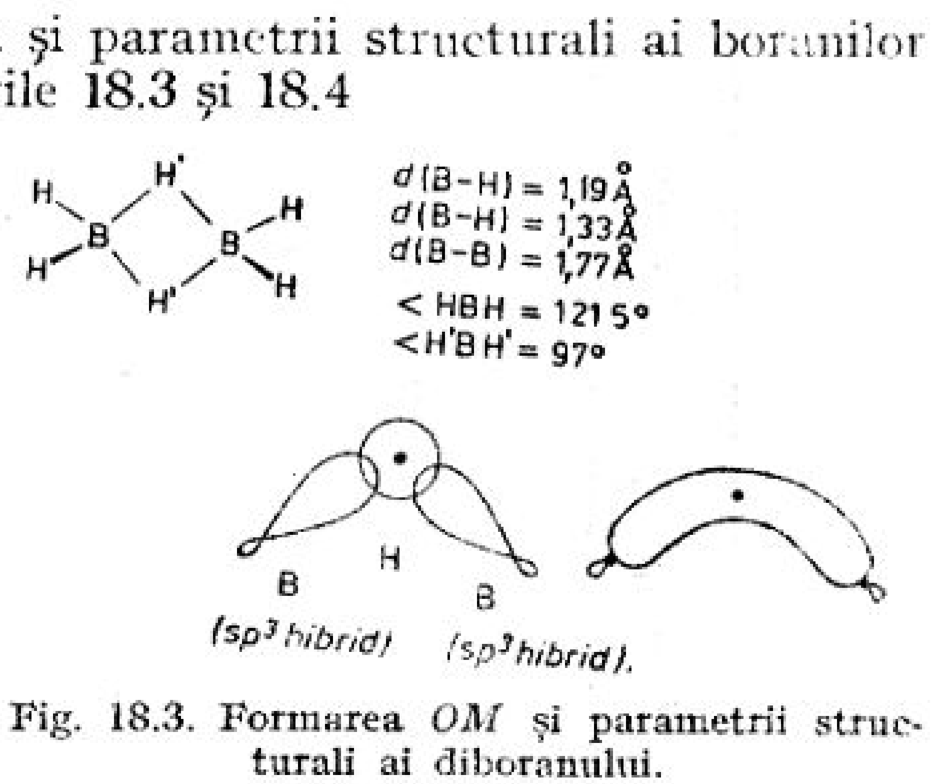


Fig. 18.3. Formarea *OM* şi parametrii structurali ai diboranului.

3. *Cu apa hidrolizează* mai mult sau mai puţin uşor, formează acid

Tabelul 18.1

Hidrurile borului (borani)

Formula	*Denumire*	*pt,* °C	*pf,* °C	*Stabilitatea termică*	*Inflamabil în aer*	*Reacționează cu apă*
B_2H_6	Diboran-6	−165,6	−92,5	Destul de stabil, la 25 °C	Spontan	Imediat
B_4H_{10}	Tetraboran-10	−121,6	18	Se descompune rapid, la 25 °C		În 24 ore
B_5H_9	Pentaboran-9	− 46,6	48	Stabil la 25 °C; se descompune la 150 °C	Spontan	La încălzire
B_5H_{11}	Pentaboran-11	−123	−63	Se descompune la 25 °C	Spontan	Ușor
B_6H_{10}	Hexaboran-10	− 62,3	108	Stabil	Încet	La încălzire
B_6B_{12}	Hexaboran-12	− 82,3	80−90	Ușor	Stabil 10 ore la 25 °C	Cantitativ în B_4H_{10}, H_3BO_3 și H_2
B_8H_{12}	Octaboran-12	− 20	—	Se descompune la 120 °C	—	—
B_8H_{11}	Octaboran-18	—	—	Nestabil	—	—
B_9H_{15}	Enncaboran-15	2,8	—	Stabil	—	—
$B_{10}H_{14}$	Decaboran-14	99,7	213	F. stabil	Stabil la 150 °C	Greu
$B_{10}H_{16}$	Decaboran-16	—	—	Stabil	Stabil la 25 °C	—
$B_{18}H_{22}$	Ocatadecaboran-22	—	—	—	—	—
iso − $B_{18}H_{22}$	Isooctadecaboran-22	—	—	—	—	—
$B_{20}H_{16}$	Icosaboran-16	196−199		Stabil	Stabil la 25 °C	Ireversibil în: $B_{20}H_{16}(OH)^{-2} + 2H^+$

boric şi pun în libertate hidrogen. Boranii superiori ca $B_{18}H_{22}$ şi $B_{20}H_{16}$ reacţionează protolitic cu apa:

$$B_{20}H_{16} + 2H_2O \rightarrow B_{20}H_{16}(OH)_2^{2-} + 2H^+$$

4. Diboranul participă la reacţii în care atomii de hidrogen pot fi înlocuiţi cu atomi de halogen sau grupări metilice (fig. 18.6); faţă de molecule donoare de electroni se comportă ca monomer BH_3, neizolat ca atare, ceea ce presupune existenţa echilibrului:

$$B_2H_6 \rightleftarrows 2BH_3 \ (\Delta H = 32-31 \text{ kcal/mol})$$

deplasat spre BH_3 la temperaturi scăzute şi în prezenţa unor molecule donoare de electroni, cînd formează aducţi de tipul, $L: BH_3$ (fig. 18.7).

În cazul utilizării amoniacului ca *bază Lewis* se formează $B_2H_6 \cdot 2NH_3$, care poate fi formulat ca o borohidrură, care conţine cationul boroniu, $BH_2(NH_3)_2^+$.

5. *Borul poate folosi pentru formarea legăturilor chimice, OA 2s* şi *3 OA 2p,* iar hidrogenul *OA 1s.* Fiecare atom de bor poate contribui cu trei electroni la formarea legăturilor chimice, iar hidrogenul cu un electron. Cu ajutorul di-

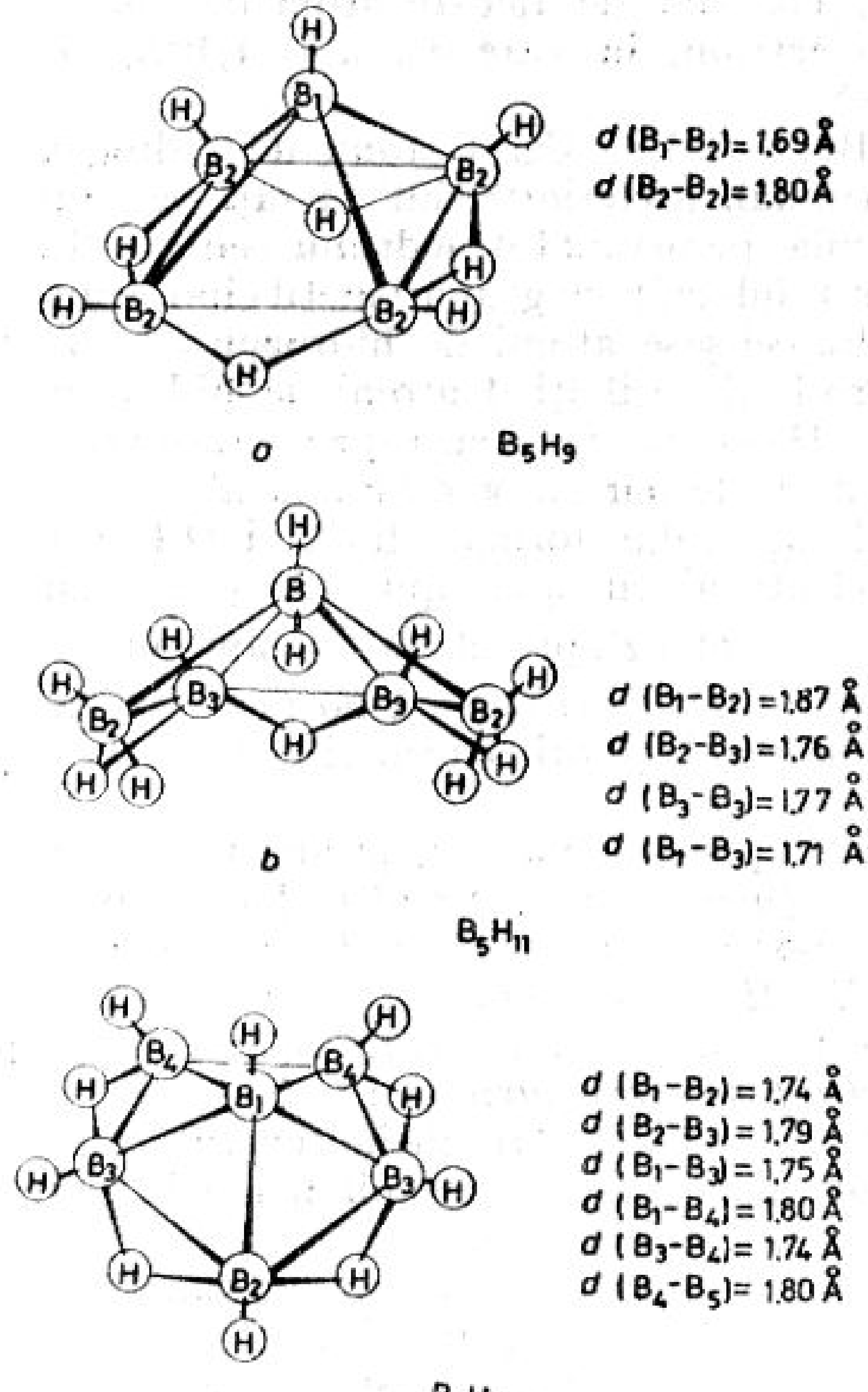


Fig. 18.4. Parametrii structurali ai unor borani:
a — B_5H_9; *b* — B_5H_{11}; *c* — B_6H_{10}.

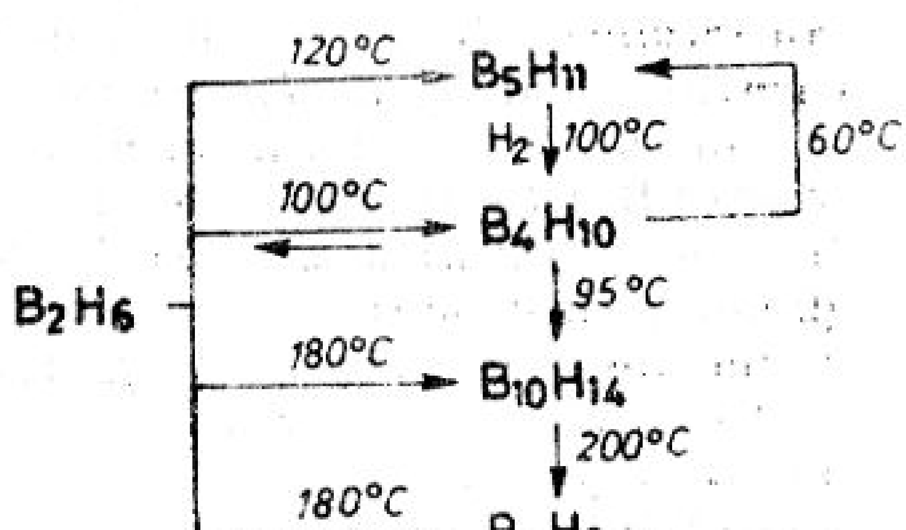


Fig. 18.5. Condiţii de formare a unor borani din diboran.

Fig. 18.6. Reacţii ale diboranului.

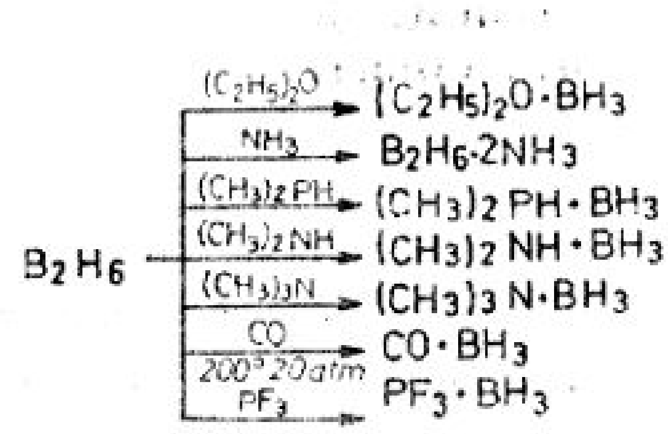


Fig. 18.7. Aducţi ai diboranului.

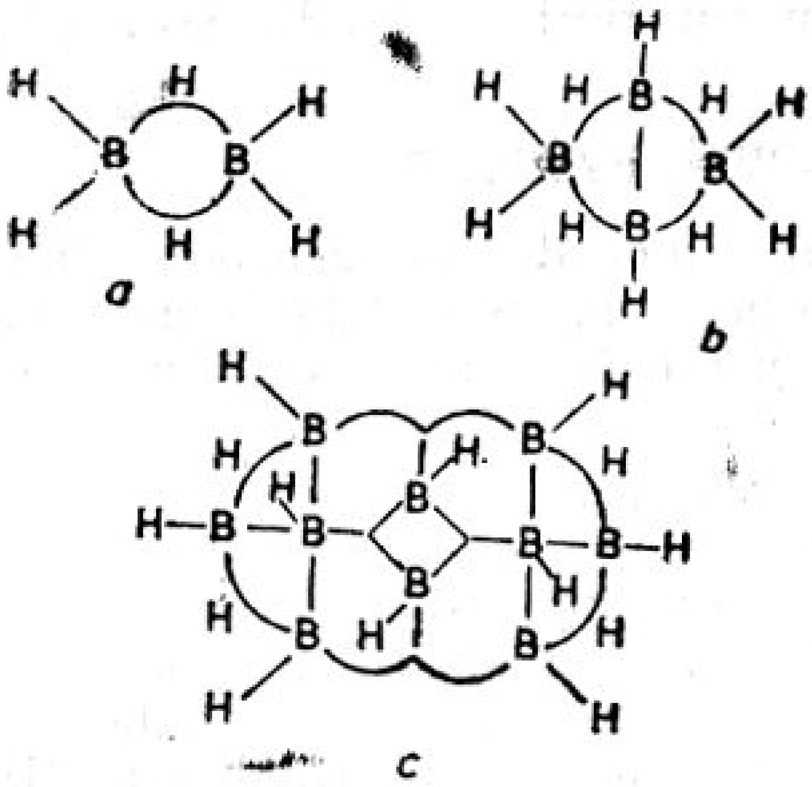


Fig. 18.8. Formule topologice: *a* — B_2H_6; *b* — B_4H_{10}; *c* — $B_{10}H_{14}$.

fracţiei electronilor s-a stabilit că în diboran cei 2 atomi de bor şi doi atomi de hidrogen ocupă vîrfurile unui tetraedru regulat, legătura dintre cei 2 atomi de bor avînd loc prin două punţi de hidrogen, B—H—B, în care $d_{(B-H)} = 1{,}33$ Å iar $\widehat{HBH}$ din punţi de 97°. Cei doi atomi de bor mai formează 4 legături σ(B—H) externe (terminale), folosind 4 *OA* de legătură, cîte doi de fiecare atom de bor şi 8 electroni, în care $d_{(B-H)} = 1{,}19$Å, iar $\widehat{HBH} = 121{,}5°$. Cei 4 atomi de hidrogen terminali (exteriori) sînt aşezaţi perpendicular pe planul tetraedrului central. Ei pot fi înlocuiţi cu grupări metil cînd rezultă $B_2H_2(CH_3)_4$, ceea ce înseamnă că din cei şase atomi de hidrogen din diboran, doi atomi au o funcţie diferită de ceilalţi 4 atomi de hidrogen.

Cele două punţi de hidrogen B—H—B se formează prin contopirea a doi oribitali hibrizi sp^3 ale fiecărui atom de bor cu orbitalul 1*s* al atomului de hidrogen (fig. 18.3); orbitalul molecular format din trei *OA* este un *orbital tricentric*, ocupat cu doi electroni cu spin opus $(3c + 2e)$, iar legătura realizată, o *legătură tricentrică*, se notează prescurtat cu simbolul ⁂.

În concluzie în diboran există patru legături covalente normale (bicentrice $(2c + 2e)$), B—H terminale şi două legături tricentrice B—H—B localizate între cei doi atomi de bor.

În structurile boranilor superiori s-au pus în evidenţă, în afară de legăturile *covalente normale de doi electroni (bielectronice, bicentrice)* exterioare sau terminale B—H (un atom de bor poate avea cel mult două asemenea legături) şi al *legăturilor tricentrice B—H—B deschise*, în care electronii se concentrează în jurul liniei ce uneşte atomii participanţi şi *legături bicentrice* B—B şi *tricentrice* B—B—B, *deschise* şi *tricentrice* centrale *(închise)*. În aceste legături densitatea de electroni se concentrează în centrul triunghiului format de cei trei atomi de bor; distanţa între atomii de bor (B—B) vecini apropiaţi este de 1,70—1,86 Å (fig. 18.4).

La formarea unei hidruri a borului, orbitalii şi electronii atomilor de bor se repartizează astfel, încît să satisfacă în primul rînd necesităţile legăturilor B—H şi B—H—B; orbitalele şi electronii rămaşi servesc pentru legăturile între atomii de bor, care formează scheletul moleculei. Formulele boranilor nu pot fi reprezentate prin formulele clasice de structură din cauza legăturilor tricentrice, ci prin aşa-zisele *formule topologice* (fig. 18.8), elaborate de către L i p s c o m b. În astfel de formule trebuie să se indice prin numere totalitatea legăturilor (tabelul 18.2).

18.3.2. IONUL TETRAHIDRUROBORAT BH_4^-

Hidruroboraţii denumiţi *hidroboraţi* (*borohidruri* sau *boronaţi*), conţin în molecula lor ionii de tipurile: BH_4^-, $B_3H_8^-$, $(B_{10}H_{10})^{2-}$, $(B_{12}H_{12})^{2-}$, $(B_{20}H_{18})^{2-}$, legaţi de un ion metalic, NH_4^+ sau R_4H^+, unde M = metale alcaline, Be, Mg, Ca, Zn, Cu etc, iar R=CH_3, C_2H_5, C_6H_5, $C_6H_5CH_2$.

Tabelul 18.2

Tipuri de legături la borani

Simbol	Tip de legătură	Număr de electroni
B – H	Dicentrice terminale	2
B–H–B (punte H)	Tricentrice cu punți de hidrogen	2
B – B	Dicentrice, bor-bor	2
B–B–B (punte B)	Tricentrice deschise cu punți de bor	2
B, B, B (închis)	Tricentrice închise cu punți de bor	1

Tetrahidruroborații alcalini sînt substanțe incolore, cristaline, stabile în aer uscat și nevolatili. Sînt compuși ionici care conțin ioni $[BH_4]^-$, tetraedrici, hibridizare sp^3, isoelectronici cu ionul NH_4^+.

Tetrahidruroborații beriliului, aluminiului și ai unor metale tranziționale au caracter covalent; sînt volatili și au o stabilitate inferioară celor ionici. În soluție apoasă tetrahidruroborații ionici, deși mai stabili, hidrolizează în mediu acid formînd:

$$Li(BH_4) \xrightarrow[-H_2]{+H_2O} Li[BH_3(OH)] \xrightarrow[-H_2]{+H_2O} Li[BH_2(OH)_2 \xrightarrow[-H_2]{+H_2O} Li[BH(OH)_3] \xrightarrow[-H_2]{+H_2O}$$

$$Li[B(OH)_4] \rightarrow LiOH + H_3BO_3.$$

În mediu alcalin are loc, lent, reacția:

$$[BH_4]^- + 8\,OH^- \rightarrow BO_2 + 6H_2O + 8e^-$$

Conținînd în molecula lor ionul hidrură H^-:, tetrahidruroborații au caracter puternic reducător, care scade cu creșterea razei ionice a metalului. Reduc apa la cald, ionii metalelor mobile la metalele respective și toți agenții oxidanți la *NO* inferioare.

$$5Li[BH_4] + 8KMnO_4 + 17H_2SO_4 \rightarrow 5H_3BO_3 + 8MnSO_4 + 4K_2SO_4 + 5LiHSO_4 + 17H_2O$$

Atomii de hidrogen din ionul BH_4^- pot fi înlocuiți parțial sau total cu alți anioni sau radicali organici, obținînd hidruroborați substituiți ca:

$$BH_3CN^- \ldots [B(CN)_4]^-;\quad [BHF_3]^- \ldots [BF_4^-];\quad [BH_3C_6F_5]^- \ldots [B(C_6H_5)_4]^- \text{ etc.}$$

Tetrafenilboratul de sodiu $Na[B(C_6H_5)_4]$ este utilizat sub denumirea de *kalignost* ca reactiv de precipitare a ionilor K^+, Tl^+, a alcaloizilor, baze organice medicamentoase etc.

Dintre tetrahidruroborații superiori cei de tipul $B_nH_n^{2-}$ ($n = 10$ și 12) prezintă o mare stabilitate cinetică față de acizi, baze, agenți oxidanți, apă; reactivitatea și stabilitatea lor este asemănătoare cu cea a hidrocarburilor aromatice. Acizii corespunzători $(H_3O)_2B_{10}H_{10}$ și $(H_3O)_2B_{12}H_{12}$ sînt asemănători ca tărie cu H_2SO_4.

Deoarece atomul de carbon este izoelectronic cu B^-, la înlocuirea a doi atomi de bor din anionii $B_nH_n^{2-}$, cu doi atomi de carbon se obţin compuşii izoelectronici, $B_{n-2}C_2H_n$, numiţi *carborani*.

Se obţin prin încălzirea boranilor sau derivaţilor lor cu acetilenă sau acetilene substituite:

$$B_{10}H_{14} + HC \equiv CH \xrightarrow[90°C]{Et_2S} B_{10}C_2H_{12} + 2H_2$$

Sînt compuşi stabili chiar la 500°C, cu caracter aromatic.

Carboranii inferiori au structuri dependente de natura anionului $B_nH_n^{2-}$ de la care provin: $B_3C_2H_5$ (bipiramidă trigonală), $B_4C_2H_6$ (octaedru), $B_6C_2H_8$ (dodecaedru) etc.

În carboranii superiori din seria $B_{10}C_2H_{12}$ sau din serii inferioare, atomii de bor tind să se unească între ei şi să formeze *structuri colivie*, carcase închise cu formă de icosaedru. În aceste structuri valenţa în sens clasic îşi pierde sensul, formarea şi natura legăturilor fiind explicate cu ajutorul teoriei *OM*. Moleculele poliedrice ale carboranilor sînt formate prin „colectivizarea" orbitalilor hibrizi sp^3 ale borului şi carbonului şi a electronilor de valenţă disponibili ale grupărilor BH şi CH. Electronii din acest sistem foarte simetric sînt delocalizaţi şi distribuiţi uniform în *OM* extinşi, comparabili cu cei ai benzenului şi ai compuşilor aromatici; gruparea $B_{10}C_2H_{12}$ se comportă ca un nucleu aromatic.

18.4. HALOGENURILE BORULUI

Borul formează *cu halogenii trihalogenuri simple* de tipul BX_3 sau *mixte* de tipul $BX_{3-n}Y_n$(BF_2Cl, $BFCl_2$, BCl_2Br, $BClBr_2$, BBr_2I, $BBrI_2$). Fluorura şi clorura de bor BF_3 se obţin conform reacţiilor:

$$B_2O_3 + 6HF \rightarrow 2BF_3 + 3H_2O; \quad B_2O_3 + 3CaF_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2BF_3 + 3CaSO_4 + 3H_2O$$

$$B_2O_3 + 3Cl_2 + 3C \rightarrow 2BCl_3 + 3CO.$$

În tabelul 18.3 sînt indicate unele proprietăţi ale BX_3, iar în figura 18.9 comportarea lor chimică. Se observă creşterea *d, pt, pf* şi a razei cova-

Tabelul 18.3

Halogenurile borului

	BF_3	BCl_3	BBr_3	BI_3	B_2F_4	B_2Cl_4	B_2Br_4	B_2I_4
pt, °C	−130,7	−107	−46	43	−56,0	−92,9	0,5−1,5	—
pf, °C					−34	65,5	—	Sublimează 60−70°C
d(B−X), Å	1,30	1,76	1,87		1,32	1,73		
<(XBX)	120°	120°	120 ±6°		120	120		
d(B−B), Å	—	—	—		1,67	1,75		
Energia de legătură B−X kcal/mol	154	106	88		65	72		

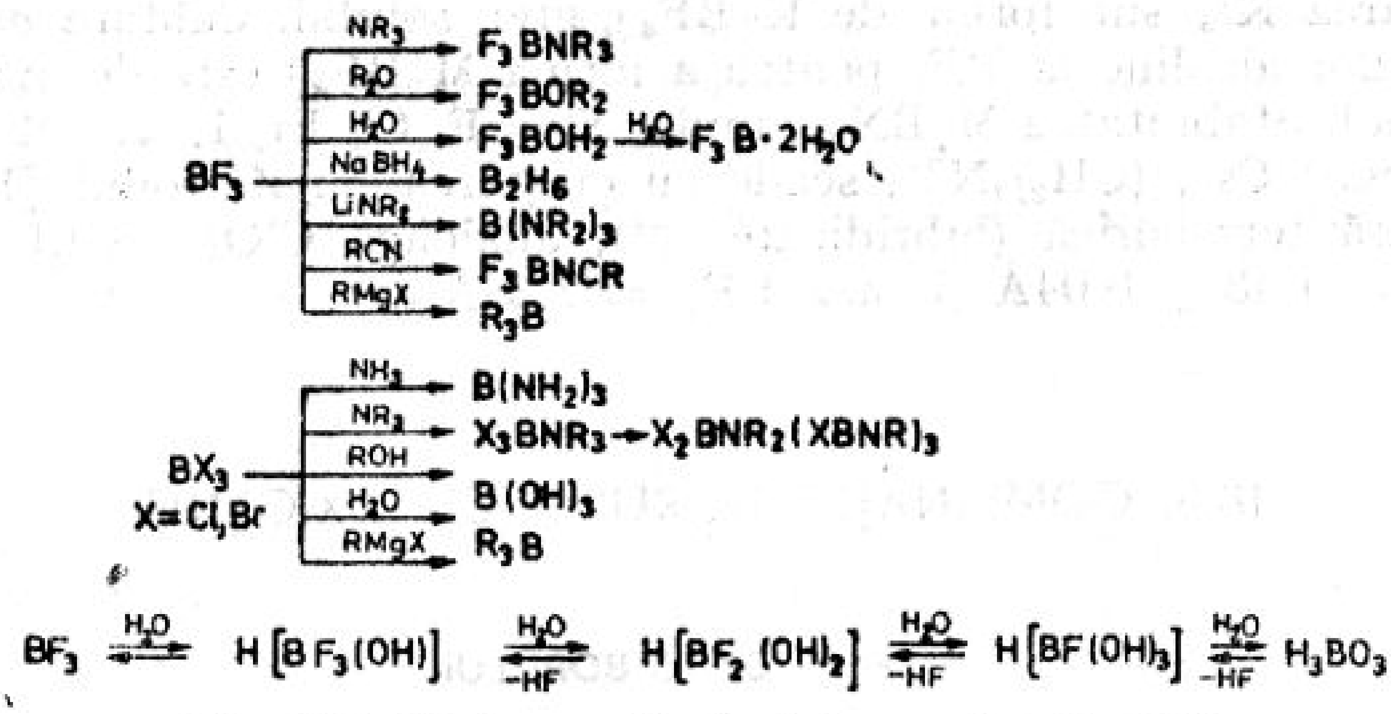


Fig. 18.9. Unele reacţii ale halogenurilor borului.

lente de la BF_3 la BI_3. Căldura de formare, energia legăturii B—X, stabilitatea şi volatilitatea lor scad de la BF_3 la BI_3. Sînt compuşi covalenţi deficitari în electroni, fără tendinţă de a se dimeriza şi forma molecule duble, B_2X_6, ca în cazul boranilor, datorită stabilizării lor prin rezonanţă cu formare de legături *pπ-pπ*, utilizînd ca *OA 2p* liber a borului şi o pereche de electroni neparticipanţi ai unui atom de halogen.

Trifluorura de bor formează cu apa doi hidraţi: $BF_3 \cdot H_2O$ (*pt* 10,2°C) şi $BF_3 \cdot 2H_2O$ (*pt* 6,42°C), primul cu structură probabilă de aduct, iar ultimul, lichid vîscos, cu caracter acid analog, ca tărie, cu H_2SO_4, la care nu este exclusă structura ionică, $H_3O^+[BF_3(OH)]^-$. Cu exces de apă şi în timp, BF_3 hidrolizează şi formează H_3BO_3 şi HF, care reacţionează cu excesul de BF_3 şi formează $H_3O[BF_4]$.

De fapt în sistemul $BF_3 \cdot H_2O$ există un echilibru între următorii cinci constituienţi acizi, a căror tărie scade în ordinea $H[BF_4] > H[BF_3(OH)] > H[BF_2(OH)_2] > H[BF(OH)_3] > H_3BO_3$.

Fiind compuşi deficitari în electroni, trigonal-coplanari cu atomul de bor hibridizat sp^2 cu un *OA* vacant, manifestă o tendinţă accentuată de a coordina molecule sau ioni, care dispun de perechi de electroni neparticipanţi avînd ca atomi donori atomii de oxigen, sulf, azot, fosfor, comportîndu-se ca *acizi* Lewis, cu atît mai uşor cu cît *Z* al halogenului este mai mic (invers decît normal) şi formînd complecşi donor-acceptor; $\overset{(+)}{R_3N} \rightarrow \overset{(-)}{BX_3}$; Trifluorura de bor formează cu clorura de nitrosoniu şi de nitroniu, fluoroboraţii respectivi, $NO^+[BF_4]^-$, $NO_2^+[BF_4]^-$.

18.4.1. ACIDUL TETRAFLUOROBORIC

Se cunoaşte numai în soluţie apoasă, sau subformă de săruri şi poate fi obţinut conform reacţiei:

$$Ba[BF_4]_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + 2HBF_4$$

Este un *acid monoprotic tare* care deplasează HNO_3 din azotaţi. Sărurile denumite *fluoroboraţi* sînt greu solubile în apă, cele de K^+, (NH_4^+), Tl^+ (asemănare cu percloraţii), a multor metale bivalente şi a hexaminelor de tipul $[M(NH_3)_6]^{2+}$, (M(II) = Ni, Mn, Co, Cd); $Na[BF_4]$ solubil, este utilizat la

determinarea K^+, sub formă de $K[BF_4]$, greu solubil. Căldura de adiție a halogenurilor alcaline la BF_3 pentru a forma $M[BF_4]$ este de aproximativ 30 kcal/mol. Stabilitatea $M[BX_4]$, unde X = F, Cl, Br, I, iar M = cationi cu raze mari Cs^+, $[(CH_3)_4N]^+$, scade cu creşterea lui *Z*. Ionul $[BF_4]^-$ are o structură tetraedrică (hibridizare sp^3), analoagă ClO_4^-, SO_3F^-, $PO_2F_2^-$ cu $d_{(B-F)} = 1,43 \pm 0,04$Å şi raza $BF_4^- = 2,28$Å.

18.5. COMBINAȚIIE BORULUI CU OXIGENUL

18.5.1. OXIZII BORULUI

Borul formează *cu oxigenul doi oxizi:* B_2O_3 şi $(BO)_n$

Trioxidul de dibor B_2O_3, se obține prin calcinarea acidului boric. Este o masă sticloasă, incoloră, care se înmoaie ca şi SiO_2 la încălzire la roşu; la 600 °C se transformă într-un lichid cu $d = 1,84$. Are o rețea tridimensională infinită, neregulată, de grupe BO_3, în care fiecare atom de oxigen este legat de doi atomi de bor. *Din punct de vedere chimic* are o *stabilitate termică mare* şi caracter de *anhidridă.* Cu apa formează:

$$B_2O_3 \xrightarrow{+H_2O} \underset{\text{Acid metaboric}}{HBO_2} \xrightarrow{+H_2O} \underset{\text{Acid di(piro)boric}}{H_4B_2O_5} \xrightarrow{+H_2O} \underset{\text{Acid boric}}{2H_3BO_3}$$

Încălzit *reacționează* cu *oxizi, hidroxizi, carbonați, azotați metalici* şi formează metaborații respectivi *(perle de borax)* diferit colorați, proprietate utilizată în chimia analitică la identificarea pe cale uscată a ionilor metalici:

$$B_2O_3 + CoO \rightarrow Co(BO_2)_2$$

Cu P_4O_{10} şi As_4O_{10} formează BPO_4, respectiv $BAsO_4$, oxizi micşti covalenți $\frac{B_2O_3 \cdot P_2O_5}{2} = BPO_4$, cu structură de cristobalit. Are o stabilitate termică ridicată şi este redus numai de reducători puternici: Na, K, Ca, Mg, Al.

18.5.2. ACIDUL BORIC SAU ORTOBORIC. BORAȚII

1. *Acidul boric,* H_3BO_3, se obține prin tratarea boraxului cu acid clorhidric:

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl \xrightarrow{+5H_2O} 4H_3BO_3 + 2NaCl$$

În cazul în care cristalizarea soluției are loc lent, în timp, se obțin cristale sidefoase, iar dacă are loc rapid prin răcirea bruscă şi agitarea unei soluții concentrate, se obțin microcristale incolore.

Acidul boric este solubil în apă, 1,95% la 0°C şi 16,82% la 80°C. Este un acid foarte slab, care în soluție apoasă se comportă mai degrabă ca un *acid* Lewis, decît ca un donor de protoni:

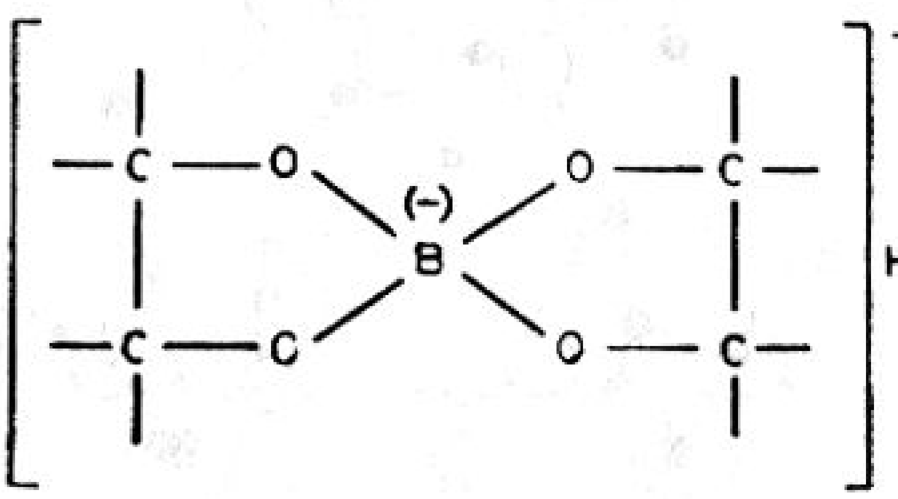
$$H_3BO_3 + 2HOH \rightleftarrows [B(OH)_4]^- + H_3O^+; \quad pK = 9,0$$

La concentraţii $\leqslant 0{,}025\ M$ există numai speciile mononucleare H_3BO_3 şi $[B(OH)_4]^-$; la concentraţii superioare aciditatea creşte, datorită asocierii moleculelor de monomer, cu formare de acizi policondensaţi de tipul $H_{n+2}B_nO_{2n+1}$, unde $2 < n \leqslant 6$. Aşa de exemplu formarea speciilor ionilor de hidroxiborat trimer în soluţie are loc, conform reacţiei:

$$3H_3BO_3 \rightarrow B_3O_3(OH)_4^- + H_3O^+ + H_2O; \quad pK = 6{,}84$$

$$2H_3BO_3 + B(OH)_4^- \rightleftarrows B_3O_3(OH)_4^- + 3H_2O$$

Aciditatea foarte slabă a acidului boric în soluţie apoasă (nu poate fi titrat cu hidroxizi) creşte mult în prezenţă de dioli, difenoli, polioli (glicerol, manitol) sau oxoacizi organici (acid galic) cu grupări OH vecine; are loc formarea unui complex, cu B tetracoordinat, în care unul din atomii de H de la o grupă OH este ionizat:



Acidul boric reacţionează cu alcooli în mediu de acid sulfuric, formînd esteri, $B(OCH_3)_3$; lichide volatile, care aprinse ard cu flacără verde, reacţie utilizată analitic.

Structura cristalină a acidului boric, determinată cu ajutorul difracţiei razelor *X*, indică prezenţa moleculelor $B(OH)_3$ legate împreună prin legături de hidrogen asimetrice, formînd straturi infinite de simetrie aproape hexagonală (fig. 18.10), distanţa între două straturi consecutive fiind de 3,18 Å, ceea ce explică clivajul său pronunţat.

2. Prin *încălzirea acidului boric* se obţine *acidul metaboric*, $(HBO_2)_n$, care există în trei modificaţii polimorfe, în funcţie de temperatura de încălzire.

3. *Sărurile acidului boric, boraţii*, nu derivă numai de la acidul boric, numiţi *ortoboraţi*, acidul metaboric, cînd sînt numiţi *metaboraţi*, ci mai ales de la acizii poliborici de tipul $H_{n-2}B_nO_{2n-1}$; boraţii naturali sînt poliboraţi, hidrataţi.

Ortoboraţii conţin anionul BO_3^{3-} (fig. 18.11, *a*), cu structură triunghiulară plană (hibridizare sp^2) simetrică ca şi anionii NO_3^-, CO_3^{2-}, se întîlnesc rar în $ScBO_3$, $InBO_3$ şi ai unor lantanide.

Di(piro)boraţii conţin ionul $B_2O_5^{4-}$, cu atomul de bor tricoordinat, cu structura indicată în figura 18.11, *b*.

Metaboraţii alcalini au o structură ciclică, care constă din trei grupe trigonale BO_3, care au în comun cîte un atom de oxigen (fig. 18.11, *c*). În metaboraţii alcalino-pămîntoşi şi ai altor metale, anionul formează

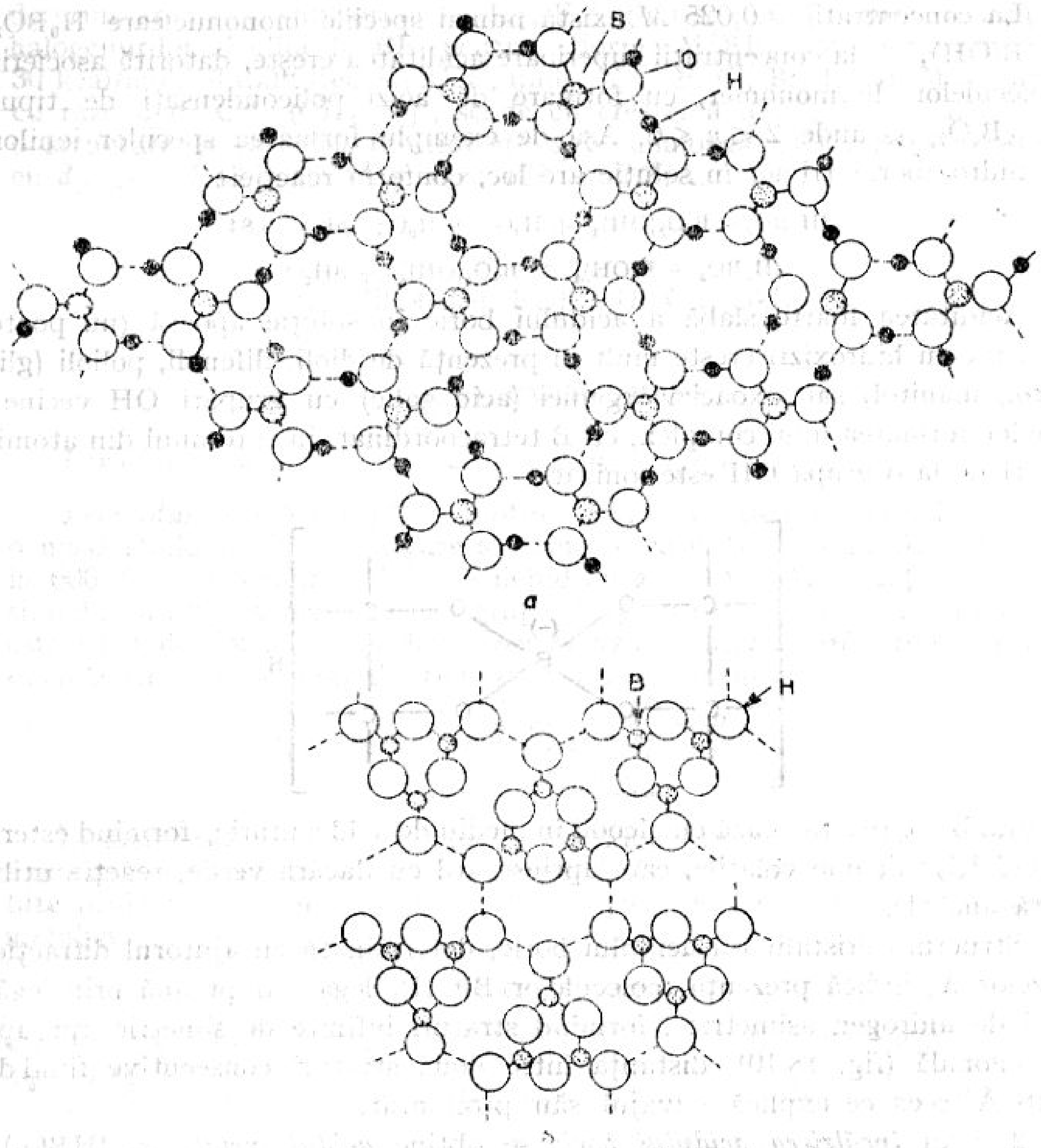


Fig. 18.10. Structura acizilor borului:
a — acid boric cristalizat; *b* — acidul metaboric; legături de hidrogen.

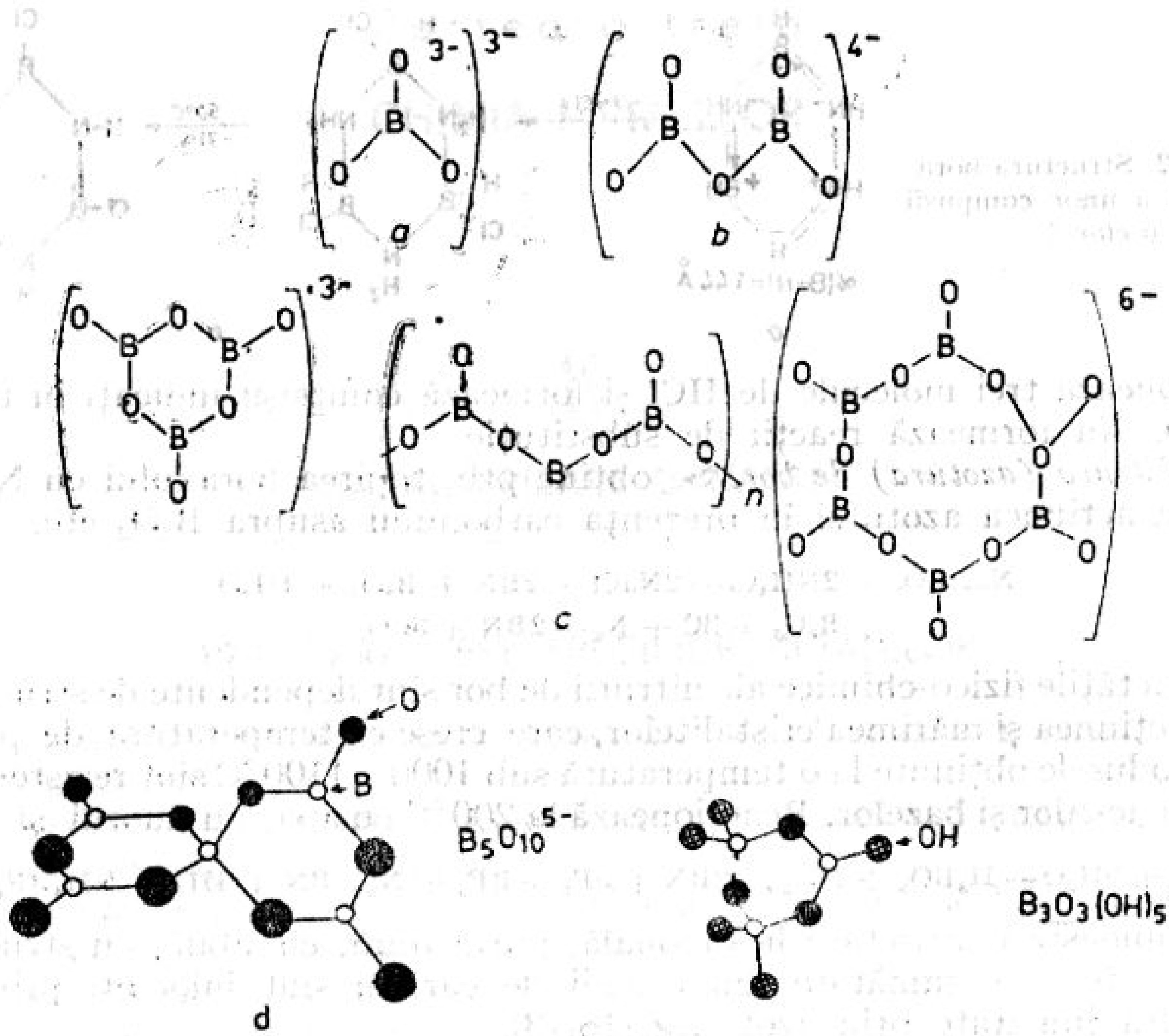
catene infinite liniare care constau din grupe trigonale BO_3 unite prin doi atomi de oxigen comuni (fig. 18.11, *c*).

În orto, meta și piroborați atomul de bor este tricoordinat; se cunosc și oxoanioni cu atomi de bor tetracoordinat $B_3O_3(OH)_5^{2-}$, $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ (fig. 18.11, *d, e, f*).

Boraxul, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ se obține prin acțiunea acidului boric asupra hidroxidului sau carbonatului de sodiu; la încălzire la 400°C devine anhidru. Topit la 742°C formează, prin solidificare, o masă sticloasă, incoloră, care dizolvă oxizii metalelor grele cu colorații caracteristice *(perle de borax)*.

$$4H_3BO_3 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2B_4O_7 + CO_2 + 6H_2O; \quad CoO + Na_2B_4O_7 \rightarrow 2NaBO_2 + Co(BO_2)_2$$

În soluție apoasă boraxul hidrolizează, cu reacție alcalină.



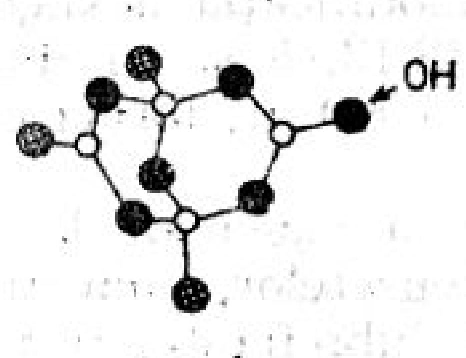


Fig. 18.11. Structura unor oxanioni ai borului: *a* — ortoborați; *b* — piroborat; *c* — metaborați și borați complecși; *d* — $B_5O_{10}^{5-}$; *e* — $B_3O_3(OH)_5^{2-}$; *f* — $B_4O_5(OH)_4^{2-}$

18.6. COMBINAȚII ALE BORULUI CU LEGĂTURI BOR-AZOT (B–N)

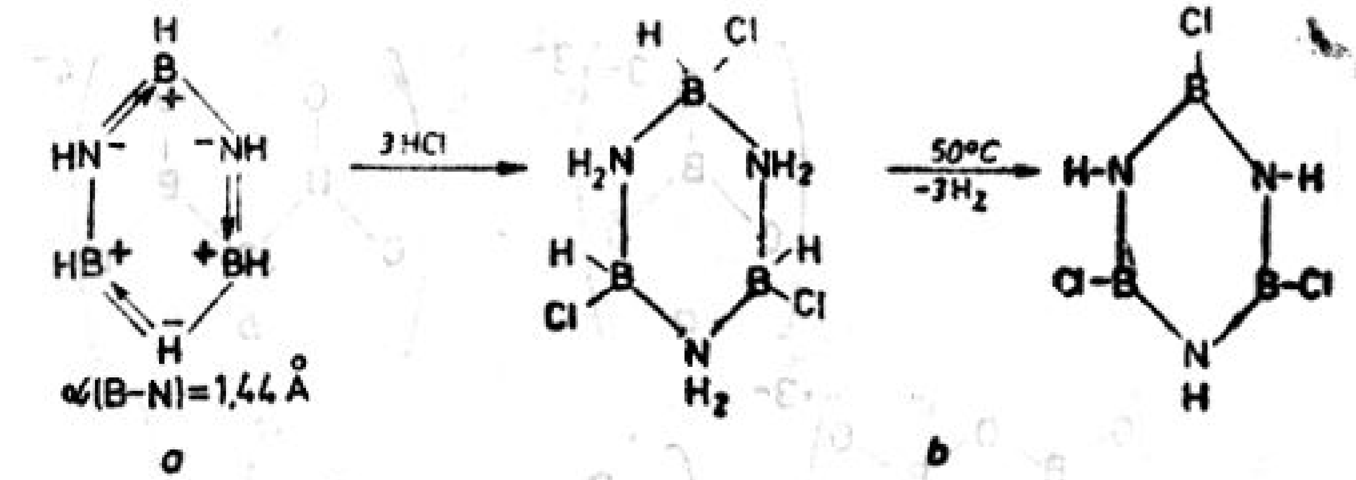
1. Sistemul B–N (3 + 5 = 8) conține același număr de electroni ca sistemul C–C (4 + 4 = 8), iar suma razelor atomice ale borului și azotului este de același ordin de mărime, ca aceea a doi atomi de carbon. Dintre compușii cu legături B–N interes deosebit prezintă: *borazolul* (borazina), $B_3N_3H_6$, denumit *benzen anorganic, borazoli substituiți, borazoli polinucleari* și *nitrura de bor*. Borazolul se poate obține conform reacțiilor:

$$3LiBH_4 + 3NH_4Cl \rightarrow B_3N_3H_6 + 3LiCl + 9H_2$$

$$B_2H_6 + NH_3 \xrightarrow{250-300\,°C} \underset{Borazan}{H_3\overset{(-)}{B} \leftarrow \overset{(+)}{N}H_3} \xrightarrow[-H_2]{} \underset{Borazen}{H_2\overset{(-)}{B} = \overset{(+)}{N}H_2} \xrightarrow[-H_2]{} \underset{Borezin}{H\overset{(-)}{B} \leftrightarrows \overset{(+)}{N}H} \xrightarrow{Polimerisare} \underset{Borazina}{B_3H_3H_6}$$

Borazolul este izoelectronic cu benzenul și are o structură plană (fig. 18.12, *a*) cu legăturile B–N polare și cu nucleul borazolic destul, de reactiv (deosebire de benzen). Hidrolizează formînd H_3BO_3, NH_3 și hidrogen

Fig. 18.12. Structura borazolului și a unor compuşii cu clorul.



şi adiţionează trei molecule de HCl şi formează compuşii indicaţi în figura 18.12, *b*. Nu formează reacţii de substituţie.

2. ***Nitrura (azotura) de bor.*** Se obţine prin topirea boraxului cu NH_4Cl sau prin acţiunea azotului în prezenţa carbonului asupra B_2O_3 etc.

$$Na_2B_4O_7 + 2NH_4Cl \rightarrow 2NaCl + 2BN + B_2O_3 + 4H_2O;$$
$$B_2O_3 + 3C + N_2 \rightarrow 2BN + 3CO$$

Proprietăţile fizico-chimice ale nitrurii de bor sînt dependente de structură, de perfecţiunea şi mărimea cristalitelor, care cresc cu temperatura de preparare. Produsele obţinute la o temperatură sub 1000–1100°C sînt rezistente la acţiunea acizilor şi bazelor. Reacţionează la 200°C cu apa, cu fluorul şi HF:

$$BN + 3H_2O \rightarrow H_3BO_3 + NH_3; \quad 2BN + 3F_2 \rightarrow BF_3 + N_2; \quad BN + 4HF \rightarrow NH_4BF_4$$

Se cunoaşte o varietate hexagonală, puţin dură, clivabilă, cu structura grafitului în care jumătate din atomii de carbon sînt înlocuiţi prin bor şi cealaltă jumătate prin azot (fig. 18.13).

Încălzită la 1800 °C şi presiuni de 85 000 at, modificaţia hexagonală, trece într-una cubică, cu structura blendei (fig. 18.13, *b* şi cu duritate comparabilă cu cea a diamantului; la 2500 °C şi 50 000 at, forma cubică trece din nou în cea hexagonală, mai stabilă.

Este utilizată la construcţia reactoarelor nucleare, a camerelor de ardere a rachetelor şi avioanelor de reacţie, la căptuşeala creuzetelor, confecţionare de garnituri, izolatoare, materiale dielectrice, fibre lubrefiante, rezistente pînă la 2500° C în atmosferă inertă şi pînă la 900 °C în atmosferă oxidantă.

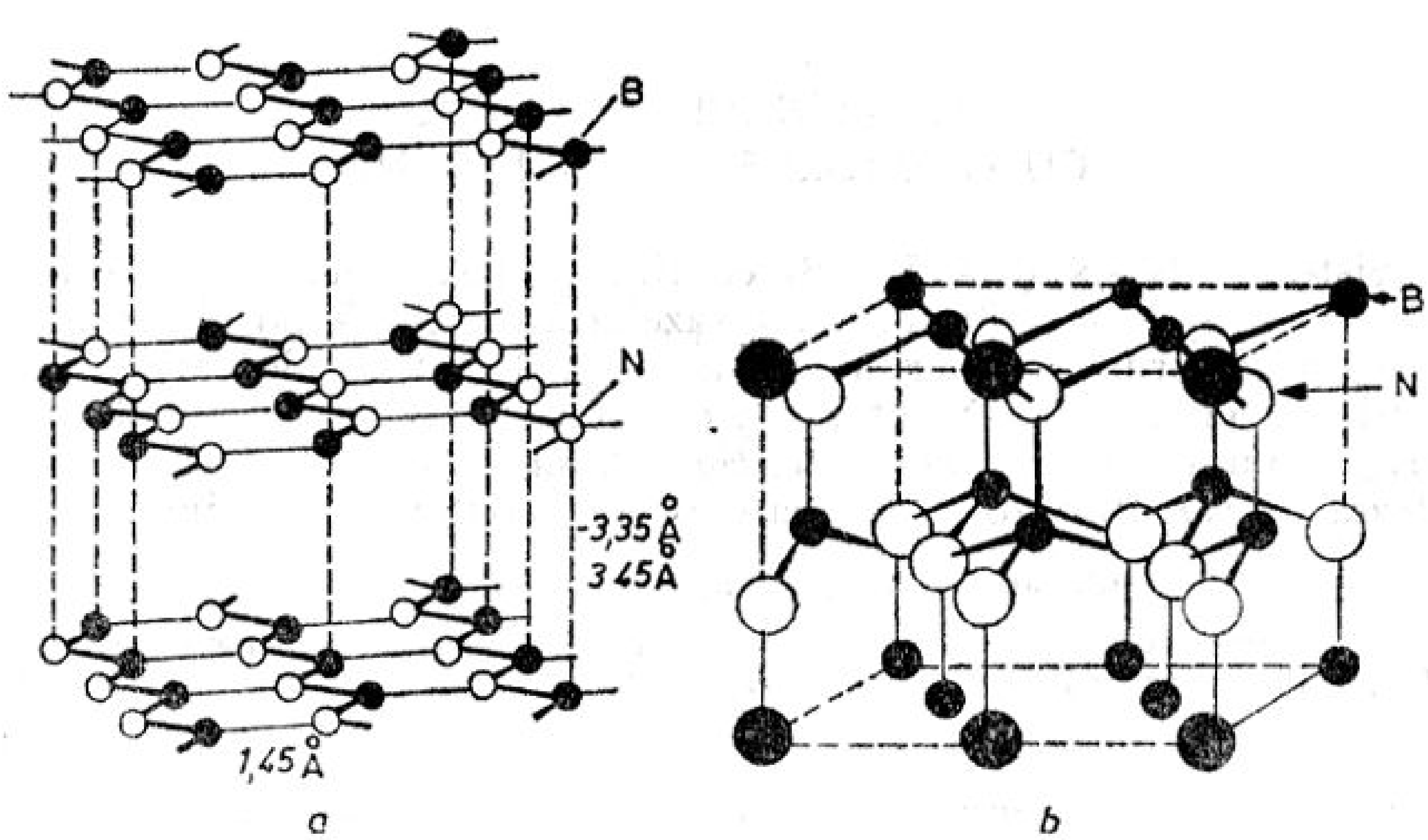


Fig. 18.13. Reţeaua cristalină a nitrurii de bor:
a — structură de grafit; *b* — structură blendei;

Partea a treia

CHIMIA METALELOR

19

CARACTERIZARE GENERALĂ

19.1. CARACTERE SPECIFICE METALELOR

Din totalul celor *105 elemente* cunoscute, *81*, adică **4/5** **sînt** *metale*, caracterizate prin:

— *conductibilitate electrică* superioară şi deosebită prin natura ei de a celorlalte substanţe conductoare;
— *conductibilitate termică* mult mai mare decît a celorlalte substanţe;
— *opacitate totală* la trecerea luminii;
— *luciu metalic alb-cenuşiu*, caracteristic;
— *proprietăţi mecanice* caracteristice la solicitări exterioare;
— *caracterul electropozitiv* mai mult sau mai puţin accentuat.

Proprietăţile tipice metalelor se manifestă numai în stare de agregare solidă sau lichidă.

În stare de *vapori, metalele au molecule monoatomice, nu conduc curentul electric*, sînt *transparente* şi se amestecă în orice proporţie cu alte gaze, comportîndu-se din aceste puncte de vedere ca şi nemetalele.

19.2. REŢELE METALICE COMPACTE

Cu ajutorul razelor *X* s-a constatat că *majoritatea metalelor cristalizează* într-una din următoarele *reţele: cubică compactă (c.c)* sau *cubică cu feţe centrate (c.f.c.), hexagonală compactă (h.c.)* şi *cubică centrată intern (c.c.i.)*.

În primele două reţele (*c.c* şi *c.f.c*), fiecare atom este înconjurat, la distanţe egale, de alţi 12 atomi, au deci numărul de coordinaţie (*NC*) = 12.

În reţeaua cubică centrată intern *(c.c.i.)* fiecare atom este înconjurat de alţi 8 atomi vecini echidistanţi, *NC* = 8, aşezaţi în centrul şi vîrfurile unui cub şi de alţi şase atomi, cu aproximativ 15% mai depărtaţi decît primii. Reţeaua este mai afînată cu toate că numai aparent *NC* al fiecărui atom din reţea poate fi considerat 14 (fig. 19.1).

Aproape 70% *din numărul metalelor, au reţele cubice sau hexagonale compacte*; unele metale, ca de exemplu Li, Na, K, Rb, Ba, Zr, Y, Nb, Cr, Mo, W, au *structuri cubice centrate intern.*

Unele metale ca: Mn, Ga, In, Tl, Sn, Hg, *au structuri „anormale"*, diferite de cele obişnuite, iar altele *cristalizează* în *două sau mai multe modificaţii polimorfe, enantiotrope (reversibile)*, cu puncte de trecere fixe (Fe, Co, Mn, Sn).

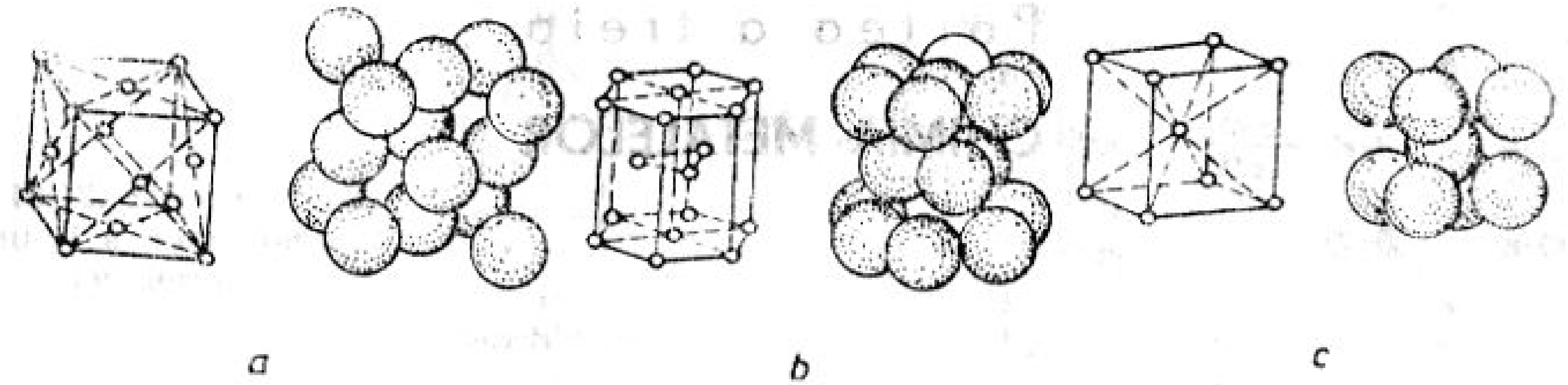


Fig. 19.1. Rețele metalice:
a — rețea cubică compactă; *b* — rețea hexagonală compactă; *c* — rețea cubică centrată intern.

19.3. LEGĂTURA METALICĂ

Metalele posedă un număr mic de electroni de valență s, p, d, care participă la formarea legăturilor, din care cauză atomii lor nu-și pot completa octetul prin formare de legături covalente sau electrovalente.

În atomii liberi ai metalelor, electronii ocupă orbitalii disponibili, respectînd principiul construcției, și *regula lui* H u n d (2.4). În cristalele metalelor, considerate ca molecule gigantice formate din atomii aceluiași element ce se găsesc la distanțe mici unii de alții, orbitalii stratului de valență se întrepătrund atît de mult, încît electronii de valență nu mai aparțin unui anumit atom sau unei perechi de atomi, ci ei devin comuni tuturor atomilor care formează cristalul. Nivelele de energie distincte, separate, proprii fiecărui atom se unesc între ele formînd *zone de energie lărgite,* numite *benzi de valență (energie)* (fig. 19.2).

În stare fundamentală, la 0K, fiecare nivel de energie din banda de valență este ocupat conform *principiului de excludere* a lui P a u l i (2.4) de doi electroni. Astfel, din cele *n* niveluri de energie ale stratului de valență, în cazul sodiului, de exemplu, numai jumătate sînt ocupate cu electroni, cealaltă jumătate a benzii de valență fiind liberă. Porțiunea de cea mai înaltă energie neocupată cu electroni se numește *bandă de conducție (conductibilitate).* Cu alte cuvinte, banda 3 *s* a sodiului metalic este compusă din două jumătăți, jumătatea inferioară ocupată cu electroni, denumită *bandă de valență* sau *bandă ocupată* și jumătatea superioară, neocupată cu electroni, *banda liberă* sau *banda de conducție (conductibilitate).*

La temperaturi superioare lui 0K, *o parte din electronii din banda de valență trec în banda de conducție, asigurînd astfel trecerea curentului electric prin metal.*

În cazul metalelor tranziționale, benzile de valență 3*d* și 4*s*, respectiv 4*d* și 5*s*, 5*d* și 6*s*, cu energii foarte apropiate, se întrepătrund (fig. 19.2). Întrepătrunderea este favorizată de razele mici ale atomilor. *Cu cît metalele au benzi de valență mai largi și se întrepătrund mai mult, cu atît legăturile realizate între atomi în rețeaua cristalină sînt mai puternice, metalul este mai dur, mai greu fuzibil și mai rezistent la acțiuni mecanice exterioare.*

19.3.1. TEORIA LUI PAULING ASUPRA LEGĂTURII METALICE

Metalele formează rețele compacte, caracterizate prin numere de coordinare mari, 8.12. Numărul electronilor de valență de care dispun metalele este însă foarte mic pentru a putea explica, la prima vedere, formarea unui număr atît de are de legături cu toți atomii care înconjoară un atom metalic într-un cristal.

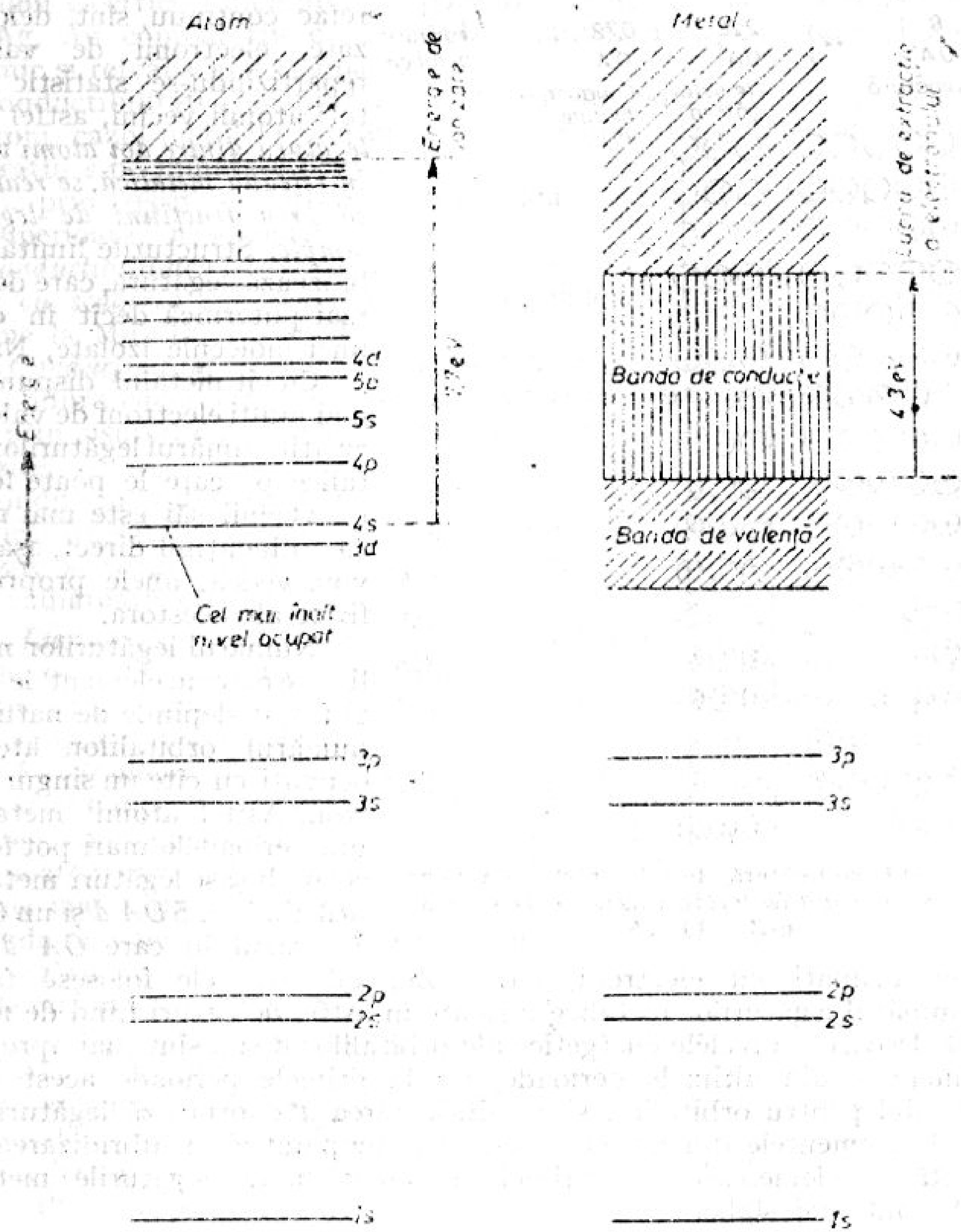


Fig. 19.2. Niveluri de energie în atomul liber de cupru și benzi de energie în cupru metalic.

Un atom de sodiu, care ocupă centrul unui cub elementar în rețeaua sa metalică este, de exemplu, înconjurat de alți 8 atomi care ocupă vîrfurile cubului. Atomul de sodiu nu dispune însă pentru a se lega de cei 8 atomi vecini decît de singurul său electron de valență din orbitalul 3s.

Conform metodei legăturilor de valență (3.2.3.2), atomul central de sodiu poate stabili o singură legătură covalentă cu unul din atomii vecini. Pentru a explica legătura sa cu toți cei 8 atomi vecini, P a u l i n g, admite că *electronul de valență al sodiului nu este localizat la o anumită legătură* Na—Na, *ci el pendulează între toți cei 8 atomi vecini în cristal,* fiecare atom fiind legat unul de altul cu 1/8 dintr-o legătură covalentă.

Cu alte cuvinte într-o *legătură metalică* între atomii vecini se stabilesc legături de doi electroni, care nu sînt însă fixe, localizate, ci se desfac și se

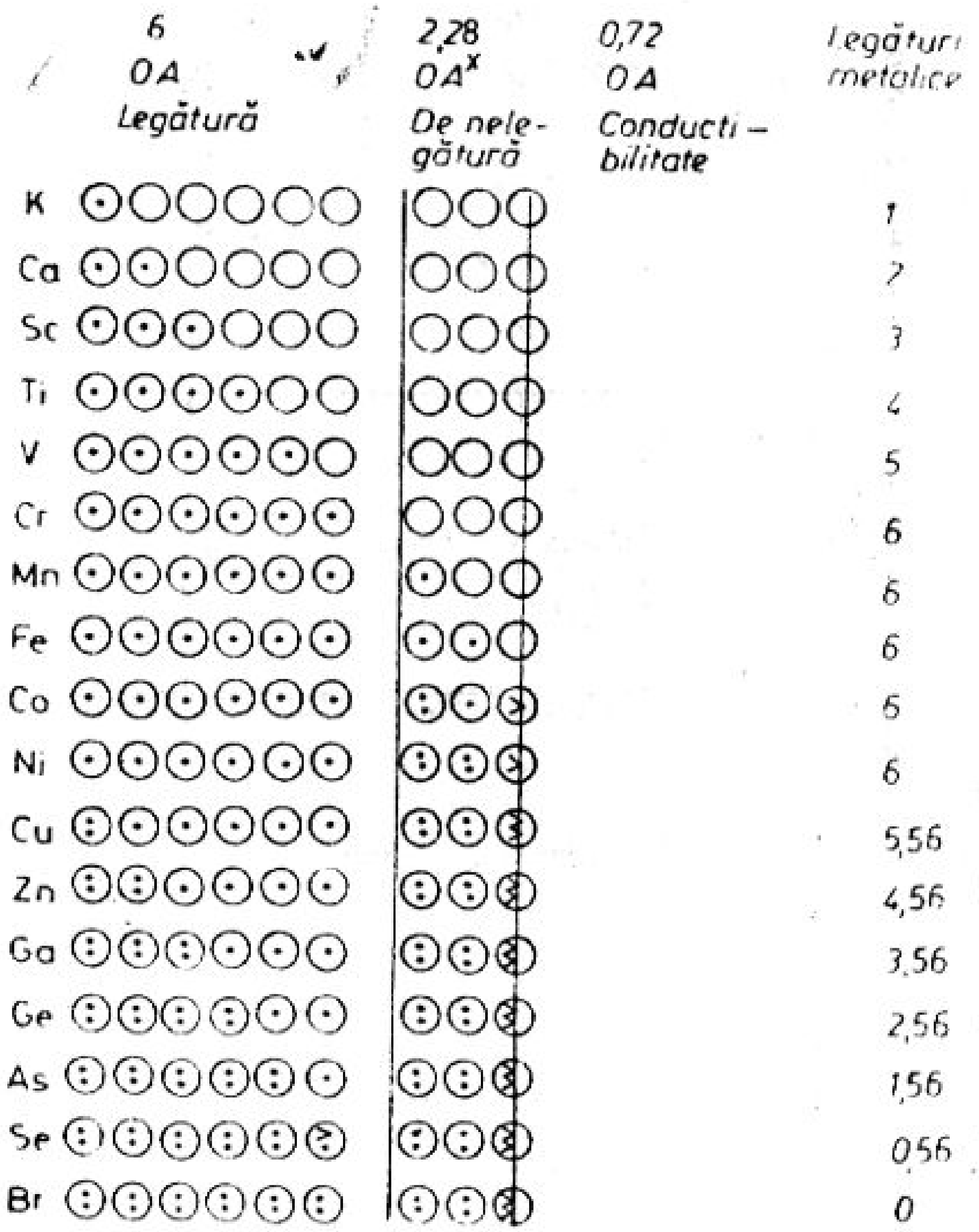


Fig. 19.3. *OA.* **de legătură, de nelegătură, de conductibilitate și numărul de legături metalice la elemente cu** $Z = 19-35$.

refac continuu, sînt delocalizate, electronii de valență repartizîndu-se statistic între toți atomii vecini, astfel încît *legătura dintre doi atomi vecini în rețeaua metalică, se realizează prin fracțiuni de legături simple.* Structurile limită stabilizează legătura, care devine mai puternică decît în cazul unei molecule izolate, Na_2.

Cu cît metalul dispune de mai mulți electroni de valență, cu atît numărul legăturilor metalice pe care le poate forma cu vecinii săi este mai mare, ele influențînd direct, așa cum vom vedea, unele proprietăți fizice ale acestora.

Numărul legăturilor metalice pe care un element le poate forma depinde de natura și numărul orbitalilor atomici ocupați cu cîte un singur electron. Astfel atomii metalelor din perioadele mari pot forma cel mult șase legături metalice, utilizînd cei 5 *OA d* și un *OA s*. În cazul în care *OA d* sînt complet ocupați cu electroni, cazul Zn, Cd, Hg, ele folosesc *OA s* și *p*, numărul legăturilor metalice formate în astfel de cazuri fiind de maximum 4. Deoarece nivelele energetice ale orbitalilor *d* și *s* sînt mai apropiate la elementele din ultimele perioade, iar la primele perioade acest lucru este valabil pentru orbitalii *s* și *p*, hibridizarea d^ns formează legături mai stabile la elementele din ultimele perioade comparativ cu hibridizarea sp^n, frecventă la elementele din primele perioade, unde legăturile metalice formate sînt mai slabe.

După Pauling din cei 9 *OA*, $(n-1)d^5$ ns^1 și np^3, ce pot fi ocupați pentru formarea de legături, 0,72 se mențin liberi pentru conductibilitate, iar restul de 2,28 sînt obitali de ne legătură. Ocuparea orbitalilor și numărul legăturilor metalice formate de un atom pentru elementele din perioada a patra se poate urmări în figura 19.3.

Din figura 19.3 se observă că *numărul legăturilor metalice crește la primele șase elemente* de la 1 la K, la 6 pentru Cr, *rămîne neschimbată* pînă la Fe, Co, Ni, *scade* de la 5 la Cu, la 4 la Zn și la 3 la Ga.

19.4. PROPRIETĂȚILE METALELOR

19.4.1. INTERPRETAREA PROPRIETĂȚILOR FIZICE ALE METALELOR

1. *Conductibilitatea electrică.* Existența benzii de valență, pe jumătatea ocupată cu electroni, cazul metalelor din grupa și subgrupa I, explică ușoara lor conductibilitate electrică, adică curgerea de electroni sub acțiunea

tensiunii electrice (diferenței de potențial aplicate). Ea este superioară la Cu, Ag, Au comparativ cu metalele alcaline, deoarece volumul lor este mai mic și rețeaua mai compactă.

Conductibilitatea metalelor cu stratul de valență complet ocupat cu electroni, cazul metalelor din grupa și subgrupa a II-a, este inferioară celor cu stratul *s* pe jumătate ocupat cu electroni. În acest caz conductibilitatea are loc prin trecerea electronilor din banda de valență în banda de conducție superioară, neocupată.

Conductibilitatea electrică a metalelor scade cu creșterea temperaturii și crește cu scăderea temperaturii; prezintă valori maxime la Ag, Cu, Au și minime la Mn, Bi, Pb și Hg.

2. *Conductibilitatea termică mare a metalelor*, adică capacitatea lor de a conduce căldura, *variază în același sens cu conductivitatea electrică* și poate fi explicată prin ușurința mișcării electronilor în stratul de valență, care crește la încălzire.

Conductibilitatea electrică și termică a metalelor prezintă importanță practică deosebită la construirea aparatelor și instalațiilor care necesită încălzire și răcire rapidă (cazane cu aburi, schimbători de căldură, calorifere, radiatoare etc.).

3. *Luciul și opacitatea metalelor* se datorește electronilor mobili din metale, care reflectă puternic lumina. Unele metale ca Pb, Cu, Au, reflectă selectiv numai anumite radiații și apar colorate în albastru, respectiv în galben-roșcat și în galben.

4. *Razele atomice* sau *razele metalice* sînt definite de 1/2 din distanța a doi atomi vecini din rețea pentru metalele cu rețele compacte ($NC = 12$). Mărimea lor este strîns legată de numărul legăturilor metalice pe care elementul respectiv le poate realiza, adică de modul de populare cu electroni a benzii de valență.

Cele mai mari raze atomice se întîlnesc la metalele alcaline care conțin în banda de valență un singur electron de fiecare atom și poate forma o singură legătură.

Cele mai mici raze metalice, cu valori foarte apropiate, în fiecare perioadă, se întîlnesc la elementele de la mijlocul celor trei serii de metale tranziționale V—Ni în seria 3*d*, Nb—Pd în seria 4*d* și Ta—Pt în seria 5*d*, cu cele mai complexe benzi de valență și cu numărul cel mai mare de legături metalice pe care le pot realiza (fig. 19.4).

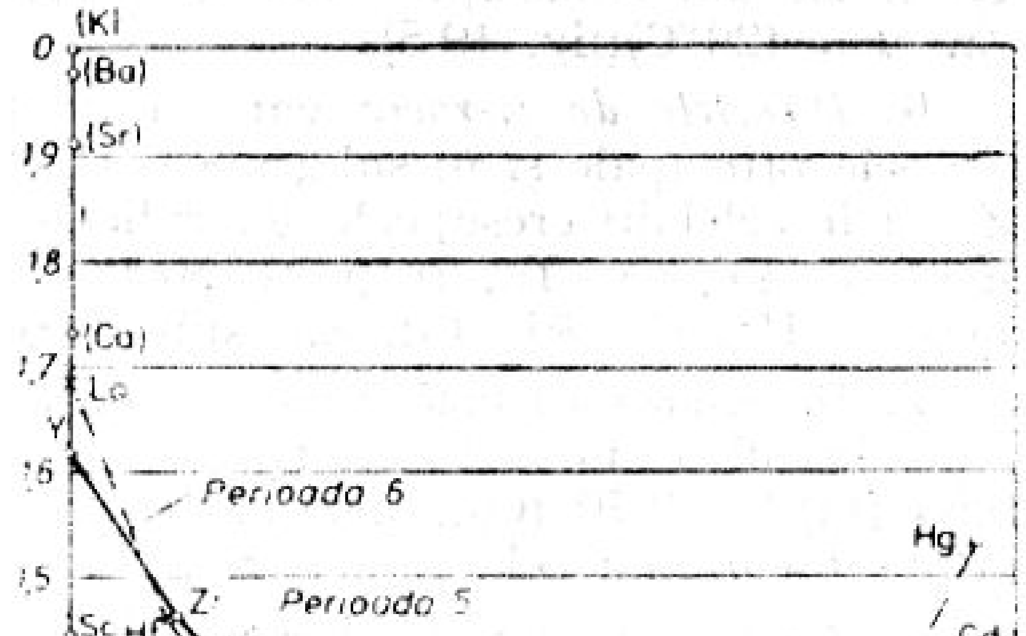


Fig. 19.4. Variația razelor metalice în perioadele 4, 5, 6.

În fiecare perioadă razele atomice cresc apoi ușor deoarece orbitalii *d* se completează tot mai mult cu electroni; numărul de electroni disponibili pentru popularea benzii de valență devine tot mai mic și deci, numărul legăturilor metalice ce le poate forma, scade. Creșterea razelor atomice la elementele din aceeași grupă cu creșterea lui Z, se explică prin

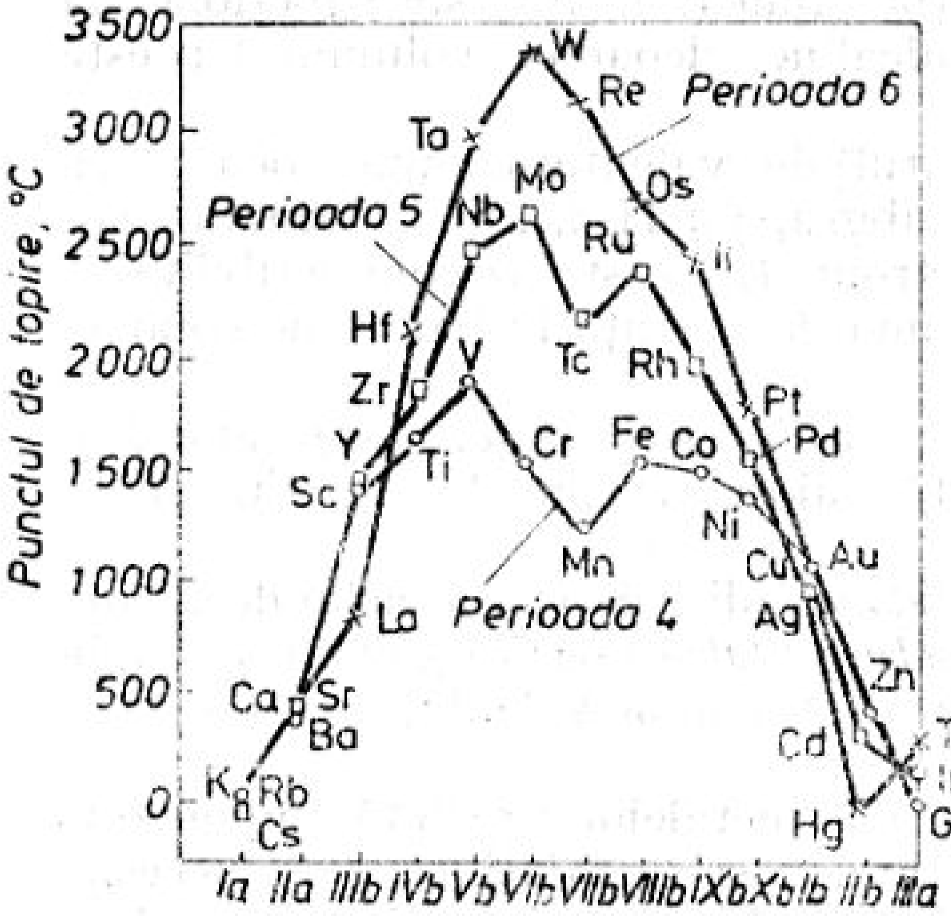


Fig. 19.5. Variația pt la elementele din perioada 4, 5 și 6, în funcție de poziția lor în sistemul periodic.

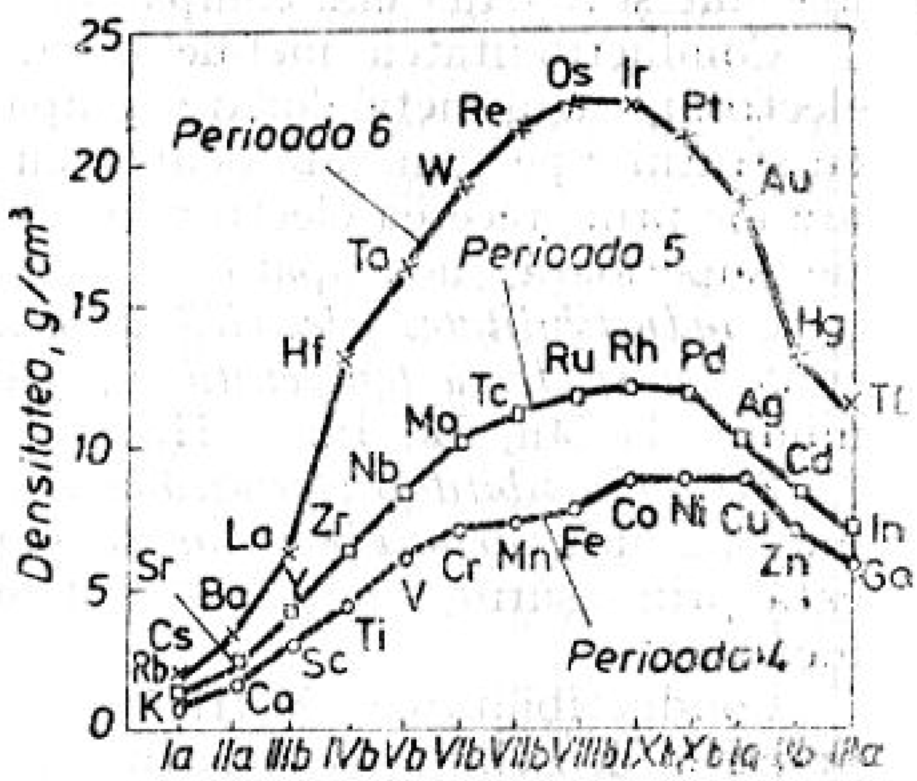


Fig. 19.6. Variația densității elementelor din perioadele 4, 5 și 6 în funcție de poziția lor în sistemul periodic.

creșterea numărului de straturi interne de electroni ale atomilor. Variația razelor atomice ale metalelor din perioadele 4, 5 și 6 este dată în figura 19.4. La lantanide și actinide are loc o scădere continuă a razelor atomice și ionice cu creșterea lui Z (*contracția lantanidelor* (42.1) și *actinidelor*, (43.1) ;

5. *Punctele de topire ale metalelor* se explică în același mod. Cele mai mici pt se întîlnesc la metalele alcaline (exceptînd Hg, singurul metal lichid la temperatura ordinară). Metalele de la mijlocul seriilor tranziționale au cele mai înalte pt. Așa de exemplu în seria $3d$, pt crește de la K (pt = 63,5°C), la Cr, în grupa VI cu pt 1900 °C, se menține la valori ridicate la Mn, Fe, Co și Ni din subgrupele VII și VIII și scade la Cu (pt = 1083 °C) și Zn(pt = 420°C)(fig. 19.5).

6. *Punctele de fierbere* variază de la 357°C (Hg) la 5930°C (W). În grupele principale și în subgrupele II, b și III, b ele scad cu creșterea lui Z, iar în celelalte cresc; cele mai ridicate pf se întîlnesc la metalele tranziționale W, Re, Os, Ta, Ir peste 5000°C, (tabelul 34,2 ; 34.3), iar cele mai joase la Hg, Cs, Rb, Cd, Zn, sub 1000 °C.

7. *Densitatea* variază direct proporțional cu masa și invers proporțional cu volumul atomic. Se exprimă în g · cm^{-3} și are valori cuprinse între 0,53 (Li) la 22,70 (Os). Metalele cu densități mai mici decît 5 sînt denumite *metale ușoare*, iar cele cu $d > 5$, *metale grele*.

Metalele alcaline și alcalino-pămîntoase au raze atomice mari și densitate relativ mică. Metalele cu 18 electroni în penultimul strat, au raze atomice mici și densitate destul de mare. Metalele tranziționale au raze atomice mici și densități mari, așa cum se poate vedea în figura 19.6.

19.4.2. PROPRIETĂȚI MECANICE

1. Metalele opun anumită rezistență forțelor exterioare care acționează asupra lor și care pot produce întinderea, comprimarea, îndoirea, răsucirea sau chiar ruperea (sfărîmarea) metalului. *Deformările* produse asupra metale-

lor de forțe exterioare pot fi *elastice* (dispar după îndepărtarea sarcinii) și *plastice (permanente)*, adică rămîn după îndepărtarea sarcinii.

Într-o deformare elastică rețeaua cristalină a metalului își recapătă forma inițială după încetarea acțiunii forței exterioare, deoarece se modifică numai distanța între atomii rețelei cristaline. În cazul deformărilor plastice, se deplasează unele părți ale cristalului (alunecări) în raport cu alte părți, care nu mai revin la poziția inițială după îndepărtarea forței exterioare.

Elasticitatea și *plasticitatea* metalelor sînt diferite și foarte importante în tehnică și construcții. Ele cresc la încălzire, din care cauză înainte de prelucrare, metalele se încălzesc. Metalele plastice sînt *ductile*, adică pot fi trase în fire subțiri cu ajutorul filierelor și *maleabile*, adică pot fi trase în foițe subțiri cu ajutorul laminoarelor. Cele mai ductile sînt: Au, Ag, Pt, Ni, Ta; Be, In, Pb, Te, Ti nu pot fi trase în fire. Cele mai maleabile sînt: Au, Ag, Al, Pt, Cu, Ni, Ta, iar Ge și Be au cea mai redusă maleabilitate.

2. *Duritatea metalelor* adică rezistența lor la zgîrîiere sau la pătrunderea altui material, variază în limite largi. Se exprimă în *grade de duritate* Mohs (1—10) sau în *unități* Brinell, în kg/mm^2. În grupele principale duritatea scade cu creșterea lui Z, iar în perioade crește cu Z pînă la grupa VIII apoi scade la grupele I, *b* și II, *b*. Cele mai dure sînt Re (7,4), Os (7, 0), Be (6, 5) etc., iar cele mai puțin dure: Cs(0, 2), Rb, Na, Li (0,6).

3. *Tenacitatea* adică rezistența la rupere a unui fir metalic de o anumită secțiune la tracțiune, se exprimă în kg/mm^2. Cele mai tenace sînt: W, Mo, Ta, Zr, Nb, Ti, Co, Ni, Pd, Fe, Cu, Ag, Au, Al, iar cele mai puțin tenace: Bi, Tl, Pb, In, Sn.

Deformările mecanice produse de acțiunea unor forțe exterioare asupra metalelor nu modifică proprietățile lor specifice. În timpul deformărilor mecanice, atomii care formează rețeaua cristalină pot să-și schimbe locul în raport unii cu alții, rămînînd însă legați prin intermediul norului comun de electroni ai benzilor de valență.

19.4.3. PROPRIETĂȚILE CHIMICE ALE METALELOR

1. *Caracterul electrochimic.* Ținînd seama de configurația electronică, metalele au un caracter electropozitiv, ca urmare au tendința de a forma ioni în soluție, conform reacției:

$$M + aq \rightarrow M^{n+} + ne^-.$$

Această tendință este evaluată numeric prin *valoarea potențialelor* lor normale (tabelul **19.1**), care reprezintă și o *măsură* a *caracterului reducător* sau *oxidant* în sisteme redox (9.5.2).

2. *Reacția metalelor cu nemetale. Metalele reacționează cu halogenii* (14.1.2) cu atît mai ușor cu cît au un caracter electropozitiv mai accentuat și halogenul are Z mai mic; Ag, Cu, Pb, Al, Bi etc. sînt protejate de halogenurile care se formează; metalele cu *NO* variabile formează cu halogenii, halogenuri cu *NO* superioare, $FeCl_3$, $SnCl_4$ etc.

Tabelul 19.1

Seria tensiunilor (potențialelor) electrochimice ale metalelor

Elemente	Electrod H, E_0, V					
Li	Li^{+}	$+ e^{-}$	$-3,024$	Înlocuiesc hidrogenul din apă sau acizi diluați ↓	Oxizii se reduc greu ↓	Se oxidează sau ard ușor în aer ↓
Rb	Rb^{+}	$+ e^{-}$	$-2,925$			
K	K^{+}	$+ e^{-}$	$-2,924$			
Na	Na^{+}	$+ e^{-}$	$-2,72$			
Ba	Ba^{2+}	$+2e^{-}$	$-2,82$			
Ca	Ca^{2+}	$+2e^{-}$	$-2,70$			
Mg	Mg^{2+}	$+2e^{-}$	$-2,34$		Oxizii se reduc ușor ↓	Se oxidează ușor în aer ↓
Al	Al^{3+}	$+3e^{-}$	$-1,67$			
Zn	Zn^{2+}	$+2e^{-}$	$-0,761$			
Cr	Cr^{3+}	$+3e^{-}$	$-0,71$			
Cd	Cd^{2+}	$+2e^{-}$	$-0,402$			
Fe	Fe^{2+}	$+2e^{-}$	$-0,441$	Se dizolvă numai în acizi oxidanți ↓		
Co	Co^{3+}	$+3e^{-}$	$-0,28$			
Ni	Ni^{2+}	$+2e^{-}$	$-0,236$			
Sn	Sn^{2+}	$+2e^{-}$	$-0,14$			
Pb	Pb^{2+}	$+2e^{-}$	$-0,126$			
H_2	H^{+}	$+ e^{-}$	$-0,00$			
As	As^{3+}	$+3e^{-}$	$+0,30$		Oxizii se reduc foarte ușor ↓	Nu se oxidează la aer ↓
Cu	Cu^{2+}	$+2e^{-}$	$+0,34$			
Bi	Bi^{3+}	$+3e^{-}$	$+0,39$			
Sb	Sb^{3+}	$+3e^{-}$	$+0,46$			
2Hg	Hg	$+2e^{-}$	$+0,798$			
Ag	Ag^{+}	$+ e^{-}$	$+0,799$	Neatacate de acizi ↓	Nu formează oxizi ↓	
Hg	Hg^{2+}	$+2e^{-}$	$+0,854$			
Pt	Pt^{2+}	$+2e^{-}$	$+1,2$			
Au	Au^{+}	$+ e^{-}$	$+1,679$			

(De sus în jos: Crește tendința cationilor de a cîștiga electroni ↓; Scade caracterul electropozitiv ↓)

Cu oxigenul formează peroxizi și superoxizi (metalele alcaline) (14.33) și *oxizi*, restul metalelor, exceptînd metalele care nu reacționează direct cu oxigenul (15.7).

Cu azotul, carbonul, siliciul și borul, metalele reacționează direct sau indirect și formează *nitruri, carburi, siliciuri* sau *borurile* respective (20.1).

Cu hidrogenul metalele formează *hidruri ionice, covalente* sau *interstițiale* (13.2).

3. *Metalele pot deplasa unele elemente din oxizii lor*, în cazul în care căldura de formare a oxidului elementului pe care-l deplasează este mai mică sau egală cu căldura de formare a oxidului metalului care-l deplasează; aplicații practice are în acest sens aluminiul *(aluminotermia)* și magneziul la obținerea metalelor ai căror oxizi nu pot fi reduși cu cărbune, din cauza carburilor care se pot forma.

4. *Hidracizii și oxoacizii*, fără caracter oxidant, reacționează cu metalele cu potențiale normale negative cu degajare de hidrogen. Metalele cu potențiale normale pozitive se dizolvă numai în oxoacizi cu caracter oxidant. Aurul și platina se dizolvă numai în apă regală (40.1 ; 39.1).

Fiecare metal deplasează din săruri metalele așezate după el în seria potențialelor electrochimice (tabelul 19.1).

5. *Unele metale* ca și Be, Al, Sb, Pb, Zn *se dizolvă în hidroxizi alcalini* cu formarea *hidroxocompușilor* respectivi și degajare de hidrogen.

Aliaje metalice

Denumirea	Compoziţie %
Aliaje de magneziu Aliaj Mg—Al, Zn	8—10 Al; 0,2—1 Zn 0,1—0,5 Mn; 88,5—31,7 Mg
Electron AZF	4Al; 3Zn; 0,2—0,5 Mn, rest Mg
Electron V_1	10Al; 0,2—0,5 Mn, rest Mg 8
Aliaje de aluminiu Duraluminiu	2,5—5,5 Zn; 0,2—1 Si; max. 1,2 Mn 0,2—2 Mn; rest Al
Hydronalium	0,2—1 Si; 0,2—0,5 Mn; 3—12 Mg, rest Al
Magnalium	70—98 Al; 2—30 Mg; adaus de Sb, Cu, W, Cr, Ni.
Aliaje cu titan Widia	12 Ti; 5,4—8 C; 5,5—11 Co; rest W.
Ti Al Cr	3 Al; 3 Cr; 0,5 C; rest Ti
Ti Cr Mo	2 Cr; 1,9 Mo, 2,1 Fe, 0,08 C, rest Ti.
Aliaje cu crom Ferocrom	80 Cr, rest Fe
Excello	14 Cr; 85 Ni; 0,5 Fe; 0,5 Mn
Stellit	10—25 W; 40—55 Co; 15—35 Cr; 1,5—3 C.
Aliaje Pb Sn Metal de litere Metal de monezi	55—80 Pb, 12—26 Sb; 0—22 Sn; 5 Sn; 2 Cu; 78 Pb
Metal rose	50 Bi; 25 Pb; 25 Sn.
Oţel Ni—Cr	0,8 Nb; 3,5 Ni; 13 Cr, rest Fe
Oţel Cr	0,8 Nb; 5 Cr; 0,1 C, rest Fe
Nicrom	10 Nb; 75 Ni; 15 Cr
Alnico	0,8 Nb; 8 Al; 24 Co; 13 Ni; 3 Cu, rest Fe.
Oţel dur	70 Ta; 30 Fe
Aliaje cu Mn Feromangan	90 Mn; rest Fe
Bronz de mangan	5—6 Mn; 94—95 Cu
Magnewin	1,5 Mn; rest Mg
Mangal	1,5 Mn; rest Al
Nomag	6 Mn; 2—4 C; 12 Ni; rest Fe
Rezistin	15 Mn; 85 Cu
Aliaje de Fe Fernicrom	37 Fe; 30 Ni; 25 Co; 8 Cr
Fernico	54 Fe; 17—18 Co; 28—29 Ni
Ferocrom	80 Cr; rest Fe
Feromangan	90 Mn; rest Fe
Feromolibden	90 Mo; rest Fe
Ferosiliciu	99 Si; rest Fe

Denumirea	Compoziţie %
Ferotitan	45 Ti ; rest Fe
Ferovanadiu	80 V ; rest Fe
Ferowolfram	80 W ; rest Fe
Invar	35–37 Ni ; rest Fe
Aliaje cu metale platinice Pt Ir	80–95 Pt ; 5 20–Ir
Pt Rh	90 Pt ; 10 Rh
Pd Au	10–40 Pd ; 60–90 Au
Pd Rh Au	33 Rh ; 73 Au ; rest Pd
Pd Ag Co	70 Ag ; 5 Co ; rest Pd
Au Pt Pd	60 Au ; 10 Pt ; 30 Pd
Aliaje de Ag şi Au Aliaje de lipit	3 Ag–63 Sn ; rest Pb ; 75–80 Ag ; 5–15 Cd ; 7–10 Sn
Aliaj dentar	65 Ag ; 25 Sn ; 6 Cu ; 2 Zn ; 67–68 ,5Ag ; 26,5 Sn ; 4–5 Cu ; 1–1,5 Zn
Aur 14 carate	58 Au ; 14–28 Cu ; 4–28 Ag
Aur 18 carate	75 Au ; 10–20 Ag ; 5–15 Cu
Aur alb	58–83 Au ; 6–14 Ni ; 2–21 Cu ; 3–10 Zn ; 0–2 Mn ; 0–2,4 Cd
Aliaje cu Co şi Ni Kovar	19 Co ; 27 Ni ; 54 Fe
Perminvar	25 Co ; 45 Ni ; 30 Fe
Argentan	13–36 Ni ; 46–66 Cu ; 19–31 Zn
Constantan	40 Ni ; 60 Cu
Glowray	65 Ni ; 15 Cr ; 20 Fe
Aliaje de cupru Alama	55–90 Cu ; rest Zn
Alamă forjabilă	60 Cu ; rest Zn
Alamă piese lustruite	70 Cu ; 30 Zn
Argentan	44–66 Cu ; 19–31 Zn ; 13–36 Ni
Bronz	35–98 Cu ; 2–65 Sn
Bronz cu Al	80–98 Cu ; 2–20 Al
Bronz pentru lagăre	80–90 Cu ; 8–10 Sn ; 0,02 P
Nichelina	55–68 Cu ; 19–33 Ni ; 18 Zn
Aliaje de zinc Alamă specială	55–60 Cu ; Mn + Al + Fe + Sn ; 7,5 rest Zn
Erka 5	5 Cu ; 3 Al ; rest Zn
Zamak α	4 Al ; 1 Cu ; 0,03 Mg ; rest Zn
Zillay	1 Cu ; 0,01 Mg, rest Zn

6. *Metalele formează între ele prin topirea și solidificarea produselor, amestecuri omogene* sau *heterogene* numite *aliaje* (tabelul 19.2), cu largi aplicații practice.

7. *Unele metale* (Na, K, Ag, Au, Zn, Cd, Sn, Pb, Cu și altele), formează *prin simpla amestecare, la rece cu mercurul,* aliaje denumite *amalgane;* nu se amalgamează Mn, Fe, Co și Ni.

19.5. OBȚINEREA METALELOR

19.5.1. CARACTERIZARE GENERALĂ

În natură, marea majoritate a metalelor se găsesc sub formă de oxizi, sulfuri, carbonați, sulfați, silicați etc. Unele metale se întîlnesc însă și în stare liberă și atunci se numesc *native,* ca Au, Ag, Hg, Pt, Os, Ir, Ru, Rh, Pd. În natură metalele se pot găsi sub formă de *minerale,* compuși anorganici cu o compoziție bine definită, de exemplu: blenda, ZnS, galena, PbS, etc. sau *minereuri,* (tabelele 21.3; 22.2; 24.1 și 34.1), care sînt minerale mai mult sau mai puțin curate, așa cum sînt scoase din zăcămîntul din care se extrag prin diferite procedee tehnologice metalele sau nemetalele; minereurile formează materia primă necesară industriei metalurgice. Ele pot conține un singur metal sau mai multe metale *minereuri polimetalice* (Pb, Zn, Cu, Ag, Zn, Cd, Al, Fe, Ta, Te) sau conțin, alături de metalul principal, și nemetale, *minereuri complexe* (minereurile de Au, Ag, și Te).

Procesele de extragere a unui metal din minereuri formează *metalurgia metalului respectiv.* Minereurile sînt însoțite în scoarța pămîntului de o serie întreagă de substanțe de natură silicioasă, argiloasă sau calcaroasă, care formează *ganga* (sterilul sau balastul). Acestea îngreuiază procesul de obținere a metalului, din care cauză trebuie îndepărtate. Operația de îndepărtare a sterilului din minereuri se numește *concentrare.* Se realizează folosind diferența de densitate a mineralelor de separat *(metode gravitaționale de concentrare)* diferența de permeabilitate magnetică *(metode de concentrări magnetice),* de conductibilitate electrică *(metode de concentrări electrostatice),* prin absorbția selectivă a particulelor minerale la suprafața de separare a două faze *(flotația),* metode asupra cărora nu insistăm în cadrul cursului nostru.

19.5.2. METODE ELECTROCHIMICE

Reducerea ionilor metalici la metale pe cale electrochimică poate avea loc în soluții apoase sau în topitură.

1. *Electroliza electroliților topiți.* Se folosește la prepararea metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase și a aluminiului.

La prepararea industrială a sodiului metalic se folosește un amestec de NaCl și $CaCl_2$ cu *pt* 600°C, față de 801°C (*pt* la NaCl).

Potasiul și calciul metalic se obțin prin electroliza unui amestec de KCl, și KF, respectiv de $CaCl_2$ și CaF_2, iar Be prin electroliza $Na[BeF_3]$.

Aluminiul se obţine, industrial, prin electroliza oxidului de aluminiu, Al_2O_3, în criolit topit $Na_3[AlF_6]$ (22.2.1).

2. *Electroliza în soluţie apoasă a sărurilor* este folosită la prepararea metalelor cu potenţiale normale pozitive, aşezate după hidrogen în seria activităţii metalelor, cît şi a unor metale care preced hidrogenul ca: Pb, Ni, Zn, Cd, care au o supratensiune mare.

Metoda poate fi aplicată şi la prepararea metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase din săruri, folosind mercurul drept catod, cînd se formează amalgame, greu descompuse de apă.

19.5.3. METODE CHIMICE

1. *Metode de reducere pe cale uscată sau pe cale umedă din combinaţiile lor.*

a) Reducere cu hidrogen. Oxizii metalelor a căror călduri de formare sînt mai mici sau egale cu căldura de formare a apei $\Delta H = -68{,}3$ kcal/mol, sînt reduşi de hidrogen. Aşa se comportă oxizii: Fe, W, Cd, Mn, Ni, Co, Sn, Bi, Cu, Pb şi oxizii metalelor nobile.

Temperatura la care are loc reducerea oxidului depinde de căldura lui de formare. Astfel, Ag_2O este redus cu H_2 chiar la temperatura camerei, CuO la aproximativ 200°C, Fe_3O_4 la 400°C, etc.

Oxizii cu călduri imediat superioare căldurii de formare a apei sînt reduşi de hidrogen la temperaturi ridicate, iar oxizii cu călduri mari de formare, oxizii metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase, şi lantanidele, Al_2O_3, nu sînt reduşi de hidrogen.

b) Reducere cu cărbune. Multe metale ca de exemplu Fe, Cu, Sn, Pb, Zn şi altele se obţin, practic, prin reducerea oxizilor lor cu cărbune, conform reacţiei:

$$2MO + C \rightarrow 2M + CO_2$$

În cazul cînd temperatura de reacţie este prea ridicată se formează şi oxid de carbon, din reducerea: CO_2 cu C,:

$$CO_2 + C \rightleftarrows 2CO,$$

care acţionează ca reducător, oxidîndu-se la CO_2 pe seama oxidului metalic

$$Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$$

În unele cazuri reducerea are loc la temperaturi foarte ridicate, astfel reducerea MgO cu cărbune are loc în cuptoare electrice la 2000°C; magneziul în stare de vapori se culege într-o atmosferă de hidrogen.

Unele metale ca: Li, Ca, Sr, Ba, Al, Cr, W, Mn, Ti, Zr etc. formează cu cărbunele, la diferite temperaturi, carburi: obţinerea lor din oxizi prin reducere cu cărbune, nu este posibilă.

În cazul sulfurilor, frecvent întîlnite în natură ca minereuri, ele sînt oxidate (prăjite) la oxizii respectivi, care sînt reduşi cu cărbune. Sulfurile metalelor nobile prin prăjire trec direct în metalele respective, deoarece oxidul respectiv se descompune la temperatura rezultată din reacţie.

c) Reducerea cu metale. Metalele a căror oxizi au cele mai mari călduri de formare ca sodiul, magneziul, calciul, aluminiul pot fi folosite la prepararea altor metale prin reducerea oxizilor respectivi. Aşa de exemplu, din oxizii

carbonații) metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase se pot obține metalele respective la încălzire cu magneziu.

Aluminiul este frecvent folosit pentru obținerea V, Cr, Mn, Ti, în stare pură prin încălzirea oxidului metalic respectiv cu pulbere de aluminiu. Reacția este puternic exotermă, temperatura poate ajunge pînă la aproximativ 2400 °C, obținîndu-se metalul în stare topită *(aluminotermie)*.

Reducerea halogenurilor cu metale. Unele metale ca : Ti, Zr, Hf se prepară industrial *(procedeul* K r o l l*)* (25.1) prin încălzirea halogenurilor respective cu magneziu topit la 800—900°C într-o atmosferă de gaz rar (Ne, Ar), conform reacției :

$$MX_4 + 2Mg = M + 2MgX_2 ; \quad M = Ti, Zr, Hf.$$

Reducere pe cale umedă. Metalele așezate după hidrogen în seria tensiunilor, cum sînt Cu, Bi, Hg, Ag, Au, Pt ... pot fi precipitate din soluțiile apoase ale sărurilor lor cu : metale cu potențiale normal mai negative sau cu agenți reducători.

2. *Metoda disocierii termice a combinațiilor.* Unele combinații chimice disociază în elementele componente la încălzire, la temperaturi, dependente de natura acestora. Metoda poate fi aplicată și la prepararea unor metale prin :

a) Disocierea termică a hidrurilor, azidelor, carbonililor metalici, a halogenurilor sau halogenocomplecșilor metalelor nobile.

$$SnH_4 \xrightarrow{150°C} Sn + 2H_2 ; \quad Ba(N_3)_2 \rightarrow Ba + 3N_2 ; \quad Ni(CO)_4 \xrightarrow{180°C} Ni + 4CO$$

$$2AuCl_3 \rightarrow 2Au + 3Cl_2 ; \quad (NH_4)_2\,[PtCl_6] \rightarrow Pt + 2NH_3 + 2Cl_2 + 2HCl$$

b) Iodurile volatile ale Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV), Th(IV), V(IV), Ta(V), Nb(V) etc. disociază termic la temperaturi inferioare *pt* ale metalelor respective. Procedeul este cunoscut sub denumirea v a n A r k e l și d e B o e r și folosit la obținerea în stare foarte pură a metalelor amintite sau a unor nemetale de puritate înaltă (Si, Ge, B).

c) Oxizii metalelor disociază în elementele componente cu atît mai ușor cu cît căldura lor de formare este mai mică. Oxizii metalelor nobile disociază termic cel mai ușor. Pe această proprietate se bazează prepararea în laborator a oxigenului prin încălzirea HgO.

În tabelul 19.3 se sintetizează metodele generale de preparare a metale-

T a b e l u l 19.3

Li	Be											(2) Al			
Na	Mg														
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po
(1)				(2)					(4)				(3)		

lor: (1) electroliza electroliților topiți ; (2) reducerea oxizilor, halogenurilor sau electroliză (3) prăjirea sulfurilor și reducerea oxizilor cu cărbune ; (4) disocierea termică a oxizilor, halogenurilor sau halogeno-complecșilor.

19.5.4. OBȚINEREA METALELOR DE ÎNALTĂ PURITATE

Obținerea metalelor de înaltă puritate, adică a metalelor cu un conținut în impurități de ordinul unui atom străin la 10^9-10^{10} atomi metalici, se face prin mai multe procedee dintre care se menționează :

a) distilarea sau sublimarea în vid, bazată pe diferența *pf* a metalului ce trebuie purificat și cel al impurităților ;

b) topirea zonală, bazată pe solubilitatea mai mare a impurităților în faza lichidă (din topitură) decît în faza solidă ;

c) descompunerea unor compuși volatili cu ajutorul unui filament incandescent (procedeul Van Arkel și De Boer) ;

d) topirea în vid înaintat cu ajutorul unui bombardament electronic ca sursă de căldură.

Separarea metalelor din amestecuri și purificarea lor, se poate realiza prin *procedeul amalgamării,* bazat pe comportarea lor față de mercur, prin *procedeul cu schimbători de ioni,* aplicat mai ales lantanidelor și actinidelor, metalelor platinice și prin *procedeul extracției cu solvenți nemiscibili* sau *parțial miscibili,* (alcool, eter, cetone, esteri, amide etc.).

Separare metalelor cu proprietăți chimice foarte apropiate se face prin adsorbția lor selectivă din soluții sau pe cale microbiologică.

20.

COMPUȘI BINARI METALICI CU AZOTUL, CARBONUL, SILICIUL ȘI BORUL

COMPUȘII BINARI AI AZOTULUI, CARBONULUI, SILICIULUI ȘI BORULUI

Compușii binari ai azotului, carbonului, siliciului și borului cu metalele, denumiți : *azoturi (nitruri), carburi, siliciuri,* respectiv *boruri,* se pot obține, de obicei, prin sinteză directă din elemente, la temperaturi ridicate.

Metalele de tip s, exceptînd Be, precum și Cu(I) și Zn(II) formează *azoturi ionice,* stabile la aer ; la încălzire disociază termic și reacționează cu CO, CO_2, apă și acizi.

Metalele de tip p și Hg(II) formează *azoturi covalente. Azoturile* Al, Ga, In sînt *polimeri tridimensionali* de tip $(MN)_n$ cu rețea tip wurtzită, iar Be_3N_2 este un polimer cu rețea cubică.

Metalele tranziționale formează *azoturi interstițiale,* cu structură, de obicei, nestoechiometrică, cu proprietăți conductoare, *pt* ridicate (2300—3440 °C), durități mari, rezistente la acțiunea acizilor diluați.

Metalele din grupele I—III, precum și cele *tranziționale de tip f* formează *carburi ionice*, care conțin ioni metalici și anionii, C^{4-} (Be_2C, Al_4C_3), C_2^{2-} (metalele de tip s, Cu, Zn). Carburile de tipul M_2C_2 și MC_2 reacționează ușor cu apa cu degajarea de acetilenă.

Metalele tranziționale din grupele IV—VI, *b*, exceptînd cele cu raze atomice mai mici de 1,3 Å formează *carburi interstițiale* de tip MC sau M_2C. Au aspect metalic, *pt* înalte (NbC ≃ 3900°C), durități mari (8—9), proprietăți conductoare și sînt rezistente la acțiunea acizilor. Metalele tranziționale cu raze >1,3 Å ca: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, formează carburi intermediare între cele ionice și interstițiale. Au aspect metalic și reacționează la cald cu H_2, N_2, CO_2 și vaporii de apă.

Siliciurile, cu excepția celor din *subgrupele* I, II, *b* cu caracter ionic, au structuri cristaline tipice de aliaje sau *combinații intermetalice*, la care predomină *legăturile covalente*. Au luciu metalic, duritate ridicată, sînt greu fuzibile (1330—2600°C), cu slabă conductibilitate termică, rezistente la acțiunea apei și a acizilor minerali, exceptînd V_2Si, VSi_2.

Siliciurile metalelor puternic electropozitive Li, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, sînt *combinații intermetalice stoechiometrice*, cu *pt* cuprinse între 900—1200°C și durități scăzute (3, 5); reacționează ușor cu apa și cu acizii minerali, cu degajare de silani. Elementele Na, K, Rb, Cs, Al, Sn și Pb nu formează siliciuri.

Borul, cu electronegativitatea 2,0 reacționează direct sau indirect cu aproape toate metalele și formează *boruri*, cu caracter de combinații intermetalice (MB_4, MB_6, MB_{12} ...) sau interstițiale, nestoechiometrice de tip M_4B, M_3B, Me_3B_2, MB, $M_{16}B_8$, Me_4B_3 etc.

Borurile metalice sînt opace, cu luciu metalic, conductibilitate termică și electrică mare și *pt* ridicate (caracter refractar). Sînt foarte dure, mai ales cele ale metalelor tranziționale din subgrupele IV, V și VI și foarte rezistente la acțiunea acizilor.

21.

METALE REPREZENTATIVE DIN BLOCUL s

21.1. CARACTERIZARE GENERALĂ

(Li, Na, K, Rb, Cs, Fr; Be, Mg, Ca, Sr, Ba și Ra)

1. *Metalele reprezentative din blocul s* includ elementele din *grupele principale I și II: litiul*, Li, *sodiul*, Na, *potasiul* K, *rubidiul* Rb, *cesiul*, Cs și *franciul*, Fr *(metalele alcaline)* și *beriliul*, Be, *magneziul*, Mg, *calciul*, Ca, *stronțiul*, Sr, *bariul* Ba, și *radiul* Ra, *metalele alcalino-pămîntoase* (tabelul 21.1 și 21.2).

În natură se găsesc numai în minereurile indicate în tabelul 21.3.

În ultimul strat conțin unul, respectiv doi electroni de valență (ns^1, ns^2), iar în penultimul strat doi electroni la litiu și beriliu, 8 la cele din perioadele 3 și 4, 18, la cele din perioadele 5 și 6 sau 32 la Fr și Ra.

Tabelul 21.1

Unele proprietăți ale metalelor reprezentative de tip s^1 (metalele alcaline)

Proprietăți	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Z	3	11	19	37	55	87
Configurația electronică exterioară	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$	$7s^1$
Masă atomică	6,94	22,989	39,102	85,47	132,90	223
Densitate, g/cm^3	0,534	0,97	0,862	1,532	1,892	—
Volum atomic	13	23,7	45,4	55,9	70,6	—
pt, °C	179	97,7	62,5	39,0	28,45	—
pf, °C	1372	883	776	713	690	—
Raza covalentă, Å	1,34	1,54	1,96	2,06	2,18	—
Raza ionică, Å, M^+	0,78	0,98	1,33	1,48	1,69	—
Potențial de ionizare, V	5,39	5,38	4,34	4,17	3,90	—
Potențiale normale, M/M^+	−3,02	−2,71	−2,92	−299	−3,02	—
Electronegativitate	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	—
Căldură atomică, kcal/mol	39	25,9	19,8	18,9	—	—
Afinitate față de hidrogen	——→		Crește	——→		
Afinitate față de oxigen	——→		Scade	——→		
Răspîndire în scoarța terestră, %	$5.0.10^{-3}$	2,64	2,40	$8 \cdot 10^{-3}$	$1.0.10^{-3}$	—

Tabelul 21.2

Unele proprietăți ale metalelor reprezentative de tip s^2 (metalele alcalino-pămîntoase

Proprietăți	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Z	4	12	20	38	56	88
Configurația electronică exterioară	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$	$7s^2$
Masa atomică	9,01	24,32	40,08	87,63	137,36	226,05
Densitate, în g/cm^3	1,85	1,74	1,54	2,61	5,50	cca 6
pt, °C	1280	657	850	757	710	700
pf, °C	2967	1102	1439	1364	1638	1140
Stare de oxidare	+II	+II	+II	+II	+II	+II
Volum atomic	4,85	14,0	26,1	34,6	38,0	—
Raza atomică, Å	1,14	1,60	1,96	2,15	2,24	—
Raza ionică, Å, M^{2+}	0,34	0,75	1,06	1,22	1,43	1,43
Potențial de ionizare, V	18,12	15,10	11,87	10,86	9,96	10,19
Potențiale normale M/M^{2+}, V	−1,69	−2,35	−2,87	−2,89	−2,90	−2,92
Electronegativitate	1,5	1,2	1,0	1,0	0,9	—
Afinitate față de hidrogen	——→		Scade	——→		
Afinitate față de oxigen	——→		Crește	——→		
Izotopi naturali	—	24,26	40,42 43	84,86 88	130—132 134—138	
Răspîndire în scoarța terestră, % în greutate	$5 \cdot 10^{-4}$	2,30	3,39	0,017	0,047	$2 \cdot 10^{-10}$

Tabelul 21.3

Unele minereuri ale metalelor reprezentative din blocul s

Litiul	*Sodiul*	*Potasiul*	*Rubidiul și Cesiul*
Spodumenul, $LiAl(SiO_3)_2$ *Lepidolitul*, $Li_3K_2Al_3[AlSi_3O_{10}]_2$ $(F, OH)_4$ *Ambligonitul*, $LiAl(PO_4)F, OH)$ *Petalitul*, $(LiNa)[AlSi_4O_{10}]$	*Sarea gemă (halitul)*, $NaCl$ *Salpetru de Chile*, $NaNO_3$ *Soda*, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ *Trona*, $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ *Thenarditul*, Na_2SO_4 *Mirabilitul*, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ *Glauberitul*, $Na_2Ca(SO_4)_2$ *Boraxul*, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ *Silicați*	*Silvina*, KCl *Silvanitul*, $KCl \cdot NaCl$ *Carnalitul*, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ *Bromcarnalitul*, $KBr \cdot MgBr_2 \cdot 6H_2O$ *Cainitul*, $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ *Schönitul*, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ *Ortoclasul*, $K[AlSi_3O_8]$	Însoțesc celelalte metale alcaline în minereuri. Lepidolitul conține aproximativ 1,73% Rb_2O și 0,72% Cs_2O *Pollucitul*, $Cs[AlSi_2O_6]$ *Avogadritul*, $Cs[BF_4]$
Beriliul	***Magneziul***	***Calciul***	***Stronțiul***
Berilul, $Be_3Al_2(Si_6O_{18})$ *Crisoberilul*, $BrAl_2O_4$ *Fenacitul*, $Be_2(SiO_4)$ *Euclasul*, $Be_2Al_2[Si_2O_8(OH)_2]$	*Magnezitul*, $MgCO_3$ *Dolomitul*, $MgCa(CO_3)_2$ *Kieseritul*, $MgSO_4 \cdot H_2O$ *Epsonitul*, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ *Brucitul*, $Mg(OH)_2$ *Spinelul*, $MgAl_2O_4$ *Olivina*, $(Mg, Fe)_2SiO_4$ *Diopsidul*, $CaMg(SiO_3)_2$ *Silicați*,	*Calcitul*, *Aragonitul*, *Spatul de Islanda*, *Piatra de var*, *Marmura* } $CaCO_3$ *Gipsul*, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ *Anhidritul*, $CaSO_4$ *Apatite*, $Ca_5[(PO_4)_3F(Cl, OH)]$ *Fluorina*, CaF_2 *Silicați*	*Celestina*, $SrSO_4$ *Stronțianitul*, $SrCO_3$ *Stronțianocalcitul*, $SrCa(CO_3)_2$ etc.
Bariul		***Radiul***	
Baritina, $BaSO_4$ *Witheritul*, $BaCO_3$ *Baritocalicitul*, $BaCa(CO_3)_2$ *Silicați*		*Pechblenda*, U_3O_8 conține 0,14 g Ra/tonă	

Conținînd 1—2 electroni de valență ele au cea mai mare tendință de ionizare dintre toate elementele prin cedare a 1 respectiv a 2 electroni, comportîndu-se ca ***reducători puternici*** și manifestînd, *constant, starea de oxidare +1, respectiv +2*.

2. *Potențialele lor de ionizare au valori mici și scad în fiecare grupă cu creșterea lui Z*; în grupa I, *a* de la 5,39 eV (Li) la 3,90 (Cs), iar în grupa II, *a* de la 18,12 eV (Be) la 9,96 (Ba), fiind de aproximativ 3 ori mai mare. Beriliul se ionizează greu și formează compuși cu caracter accentuat covalent.

Electronegativitatea metalelor alcaline cu cele mai mici valori scade de la 1,0 (Li) la 0,7 (Cs), iar al metalelor alcalino-pămîntoase de la 1,5 (Be) la 0,9 (Ba).

3. *Potențialele electrochimice normale* ale acestor elemente au ***cele mai mici valori la metalele alcaline și variază în mod neregulat*** (tabelul 21.1). ca urmare a gradului diferit de hidratare a ionilor în soluție apoasă (care scade de la Li^+ la Cs^+; la metalele alcalino-pămîntoase scade de la −1,69 V (Be) la −2,92 V (Ra). Valorile negative mici ale potențialului lor electrochimic normal explică reactivitatea lor, ușoară în apă la rece (metalele alcaline) sau la încălzire (metalele alcalino-pămîntoase).

4. *Volumul atomic* prezintă cea mai mare valoare la metalele alcaline și crește de la 13 (Li) la 70,6 (Cs), fapt care explică densitatea lor redusă subunitară la Li, Na, K; *pt* joase, care scad de la 179°C (Li) la 28,5 °C (Cs) și volatilitatea lor ridicată.

La metalele alcalino-pămîntoase volumul atomic, deși ridicat, este cu ceva mai puțin de jumătate din cel al metalelor alcaline și crește de la 4,85 (Be) la 38,0 (Ba), iar *pt* superioare, scad de la 1280 °C (Be) la 700 °C (Ba).

5. *Rețeaua cristalină a metalelor alcaline și a Ba* este *c.c.i.* cu *NC.* 8, a Be și Mg, *h.c.*, a Ca și Sr, *c.c.* (*NC* = 12), din care cauză multe din proprietățile lor fizice variază neregulat.

6. *Razele atomice și ionice au valori destul de mari și cresc în fiecare grupă cu Z*, de la 1,34 la 2,18 Å în grupa I, *a* și de la 1,14 la 2,24 Å, în grupa II, *a* în cazul razelor atomice și de la 0,78 la 1,69 Å, respectiv de la 0,34 la 1,43Å, pentru razele ionice.

Raportul sarcină/rază cu valori ceva mai ridicate la litiu (1,28), la magneziu 3,3, deosebit de ridicată la beriliu 6,5, *explică caracterul predominant covalent al compușilor săi.*

7. *Conductibilitatea termică și electrică* a acestor metale este ridicată cu valori imediat inferioare Ag, Au, Cu, în cazul metalelor alcaline. Conductibilitatea beriliului este de aproximativ 1/13, iar a magneziului și calciului 36% din cea a argintului.

8. *Metalele alcaline și alcalino-pămîntoase ca și combinațiile lor volatile colorează flacăra* luminoasă a unui bec de gaz în mod caracteristic: Li *(cărămiziu)*, Na *(galben)*, K, Rb, Cs *(violet)*, Ca *(roșu-cărămiziu)*, Sr *(roșu-carmin)*, Ba *(verde)*, proprietate utilizată în scop analitic.

9. *Metalele alcaline emit electroni sub acțiunea razelor UV*, proprietate care explică utilizarea Rb și Cs la construirea celulelor fotoelectrice..

10. *Moleculele acestor metale sînt monoatomice* cu un conținut aproximativ 1% molecule covalente, în cazul celor alcaline.

11. *Metalele alcaline se dizolvă în amoniac lichid* și în *unele amine formînd soluții colorate în albastru închis*, metastabile, bune conducătoare de electricitate, datorită existenței cationilor și electronilor solvatați.

$$M_{(s)} + (x+y)NH_{3(l)} \rightarrow [M(NH_3)_x]^+ + e(NH_3)_y^-$$

La fel se comportă și metalele alcalino-pămîntoase formînd hexamine $[M(NH_3)_6]^{2+}$, excepție fac Be și Mg.

12. *Formează aliaje cu alte metale* (tabelul 19.2) și amalgame cu Hg; aliajul K-Na este utilizat ca transportor de căldură în pile atomice.

21.2. PROPRIETĂȚI CHIMICE

1. Metalele alcaline și alcalino-pămîntoase au o *comportare destul de omogenă,* în special: Na, K, Rb, Cs, (I)și și Ca, Sr, Ba (II). Sînt *metale puternic electropozitive* funcționînd constant *mono,* respectiv *bivalente;* formează *compuși ionici,* cu excepția Li și mai ales a Be, cu tendință însemnată de a forma compuși covalenți. *Reacționează ușor cu nemetale* și *substanțe compuse*; reactivitatea lor scade de la grupa I la grupa II și în cadrul fiecărei grupe, ea crește cu *Z*.

2. *Cu nemetale* a) *Cu halogenii formează halogenuri* de tipul MX, respectiv MX_2, *compuși ionici,* exceptînd LiI și BeX_2 în afară de BeF_2. Afinitatea X_2 scade în fiecare grupă pentru același M de la F_2 la I_2 și pentru același X_2, crește în grupă cu *Z*.

b) În aerul atmosferic se oxidează ușor și formează peroxizi (Na), *superoxizi* (K, Rb, Cs) și *oxizi* (Li, Be, Mg, Ca, Sr, Ba).

Sodiul și potasiul se aprind în aer la ușoară încălzire; Rb și Cs se aprind la temperatură ordinară din care cauză se păstrează sub petrol. În același mod se păstrează și Ba și Sr; litiul arde numai la încălzire la 100°C; Be și Mg, deși au o afinitate mare față de oxigen, nu sînt atacate la temperatura ordinară din cauza stratului protector de oxid format la suprafața lor. Sub formă de panglică foiță sau pulbere, Mg aprins, arde cu o lumină albă orbitoare, utilizată în fotografiere.

c) Cu sulful formează la încălzire sulfuri de tipul Me_2S și MeS; Li,Na, K se aprind în contact cu sulful topit; Rb și Cs reacționează numai cu vaporii de sulf; cu sulful topit sau cu vaporii de sulf se combină și toate metalele alcalino-pămîntoase.

d) Cu nemetalele din grupa a V-a, *formează compuși ionici* de tipul M_3^IE, respectiv $M_3^{II}E_2$ (E = N, P, As, Sb), a căror ΔH scade cu creșterea lui *Z* a metalului. În grupa I, *a*, litiul și bariul în grupa II, *a*, se combină cu, azotul chiar la temperatura ordinară, iar celelalte metale se combină la 100–400 °C, iar Be la 700 °C.

e) Cu nemetalele din grupa a IV-a (C, Si) reacționează direct, la cald, numai Li și Na, respectiv Be și Mg și *formează carburi* de tipul $M_2^IC_2$, respectiv $M^{II}C_2$, care de fapt conțin ionul $^-{:}C\equiv C{:}^-$ (C_2^{2-}). Carburile CaC_2, SrC_2 și BaC_2 se obțin prin încălzirea oxizilor respectivi la temperaturi ridicate (2500 °C) cu cocs sau cărbune de lemn, în cuptoare electrice și au *caracter ionic. Metalele alcaline* cu raze mari (K, Rb, Cs), formează la încălzire (400 °C) *cu carbonul* (grafit) *compuși interstițiali nestoechiometrici* (17.2.2).

f) Cu hidrogenul formează la încălzire hidruri ionice de tipul M^+H^-, respectiv $M^{2+}2H^-$; beriliul nu se combină direct cu hidrogenul, iar magneziul numai în condiții speciale, hidrurile respective avînd un *caracter covalent* (BeH_2), respectiv *intermediar între cel ionic și covalent* (MgH_2) (13.2).

3. *Cu substanțe compuse.* Metalele alcaline cu cele mai negative potențiale normale, deplasează hidrogenul din apă, alcooli, amoniac, acetilenă și acizi. În cazul metalelor alcalino-pămîntoase cu potențiale normale negative inferioare, Ca, Sr și Ba reacționează cu apa la rece cu degajare de hidrogen, Mg numai la cald, din cauza oxidului (a hidroxidului) greu solubil format, iar Be nu reacționează cu apă nici la încălzire la roșu.

HCl diluat și concentrat, H_2SO_4 diluat și HNO_3 diluat reacționează ușor cu metalele alcaline cu degajare de hidrogen formînd sărurile

respective. Beriliul, la fel ca aluminiul, este pasiv față de HNO_3 concentrat la rece și se dizolvă în soluții de hidroxizi alcalini formînd berilați $[Be(OH)_4]^{2-}$, din cauza caracterului amfoter al $Be(OH)_2$.

21.3. ASEMĂNARE DIAGONALĂ

1. *Litiul și beriliul* primele elemente din grupa I și a II-a prezintă *proprietăți deosebite de ale grupei, asemănîndu-se mai mult cu magneziul, respectiv cu aluminiul (asemănare diagonală)* prin tendința ionilor respectivi, Li^+, Be^{2+} de a se hidrata, polariza și a forma legături covalente.

a) Litiul are cea mai mare duritate, cel mai înalt *pt*, și *cea mai scăzută reactivitate din grupă*, la temperatura ordinară, față de oxigen, halogeni și apă și *cea mai ridicată afinitate față de azot, hidrogen și carbon*. Astfel, litiul nu descompune apa la 25°C, reacționează greu cu bromul lichid, nu înlocuiește hidrogenul din $C_6H_5-C\equiv CH$.

b) Hidrura de litiu, obținută prin sinteză directă din elemente la 600°C, este deosebit de *stabilă*, are cea mai mare căldură de formare, *pt* ridicat 680°C și cea mai redusă reactivitate.

c) Nitrura de litiu, Li_3N se formează prin sinteză din elemente la temperatură normală, restul nitrurilor metalelor alcaline cît și Mg_3N_2 se obțin numai la temperaturi ridicate.

d) Litiul singur *formează* la încălzire cu carbonul, la temperatură înaltă *carbura de litiu*, Li_2C_2, care prezintă o stabilitate însemnată, comparativ cu carburile celorlalte metale alcaline; numai litiul reacționează direct cu siliciul și formează o siliciură, Li_6Si_2.

e) Oxidul de litiu, Li_2O este singurul oxid al metalelor alcaline care se formează *prin arderea metalului în aer*, celelalte metale alcaline formează peroxizi, Me_2C_2, sau superoxizi, MeO_2.

f) Hidroxidul de litiu, LiOH, are *cea mai scăzută solubilitate* și trece la încălzire în Li_2O, la fel ca și Li_2CO_3 și $LiNO_3$, deoarece rețeaua cristalină a Li_2O este mai stabilă (asemănătoare cu magneziu).

g) Sulfatul de litiu, Li_2SO_4, nu formează cu sulfații metalelor trivalente sulfați dubli, de tipul alaunilor.

h) Litiul formează compuși organo-metalici în care *legătura* Li—C prezintă un *caracter mai covalent*, comparativ cu omologii superiori, de unde ușoara lor fuzibilitate și solubilitate în solvenți organici nepolari.

2. *Sărurile litiului se aseamănă mai mult cu ale magneziului (asemănare diagonală)*, deoarece ionii respectivi au raze apropiate Li^+(0,60 Å) și Mg^{2+} (0,65 Å), iar Na^+ (0,95 Å), energia de rețea a acestora cu anioni cu raze mici are o valoare deosebit de ridicată, ceea ce explică solubilitatea redusă și stabilitatea lor ridicată, astfel:

a) LiF, Li_2CO_3, Li_3PO_4, Li_3AsO_4, $Li_2C_2O_4$, sînt *aproape insolubile în apă*, în timp ce *aceleași săruri ale celorlalte metale alcaline sînt ușor solubile*. Mai mult, solubilitatea acestor săruri crește în mediul acid, datorită formării sărurilor acide (FHF^-, HCO_3^-, $H_2PO_4^-$), în timp ce acidularea soluției de Na_2CO_3 duce la formarea $NaHCO_3$, greu solubil, proprietate folosită la prepararea industrială a carbonatului de sodiu.

b) Unele săruri de litiu, LiCl, LiBr, LiI, la fel ca cele de magneziu, sînt *solubile în solvenți organici oxigenați*, datorită tendinței puternice de

hidratare al ionului Li^+ şi Mg^{2+}, superioară celorlalţi ioni alcalini, din cauza razei sale ionice mici ; $LiClO_4$, la fel ca şi $Mg(ClO_4)_2$ are o acţiune deshidratantă.

c) Azotatul şi carbonatul de litiu se comportă în mod analog la calcinare, *formînd oxidul respectiv.*

d) Energia de hidratare a ionului Li^+ este *superioară celorlalţi ioni alcalini* din cauza razei sale mici (0,60 Å) ; mobilitatea ionilor săi este în schimb inferioară, tocmai din cauza uşurinţei lor de a se hidrata. Tendinţa de hidroliză a sărurilor de litiu şi de magneziu este asemănătoare.

e) Derivaţii alchilici ai litiului, ca şi $Li[AlH_4]$, $Li[BH_4]$, *solubili în solvenţi organici,* se folosesc curent ca reducători în chimia organică.

f) Compuşii organo-litici sînt polimeri, unirea monomerilor fiind realizată prin intermediul atomilor de litiu care au caracter covalent însemnat.

g) Ionul Li^+ avînd rază ionică mică, apropiată de cea a ionilor metalelor tranziţionale, îl substituie uneori din combinaţii.

3. *În mod analog beriliu, primul element din grupa II, a se deosebeşte de restul elementelor din grupă prin următoarele :*

a) Be *are cel mai ridicat pt şi cea mai mare duritate.*

b) Potenţialul de ionizare al Be *cu mult superior celorlalte elemente din grupă* (420 kcal/mol faţă de 274 la Ca^{2+}).

c) Compuşii beriliului au caracter covalent: BeF_2 este printre puţinele fluoruri metalice slab disociată în soluţie apoasă; are o structură asemănătoare SiO_2 şi formează lanţuri cu punţi de fluor... F_2BeF_2Be ... orientate întîmplător. De altfel în soluţii acide şi neutre, ionul Be^{2+} nu se întîlneşte decît hidratat, sub forma : $[Be(H_2O)_4]^{2+}$, hidrolizat şi polimerizat :

$$2[Be(H_2O)_4]^{2+} \xrightarrow{+H_2O} [(H_2O)_3\ Be - O - Be(H_2O)_3]^{2+} + 2H_3O^+$$

În soluţii diluate se poate forma şi ionul $[Be(OH)_3]_3^{3-}$ cu structura (fig. 21.1, *a*).

d) Prezintă o tendinţă însemnată de a forma complecşi tetraedrici, stabili, în special cu fluorul şi cu oxoanioni, folosind cei 2 *OA p* liberi.

e) Formează săruri de tipul $(NaBeF_3)_n$, care conţin lanţuri lungi în care se repetă unităţile BeF_3^-, analoage metasilicaţilor $(SiO_3^{2-})_n$ şi metafosfaţilor $(PO_3^-)_n$;

f) Clorura de beriliu polimerizează uşor şi formează $(BeCl_2)_n$, (fig. 21.1, *b*) care conţin lanţuri liniare; halogenurile beriliului au caracter de *acid* Lewis.

g) Cu acidul acetic formează un acetat bazic, $Be_4O(O_2CCH_3)_6$, insolubil în apă, solubil în cloroform, în care cei patru ioni Be^{2+} au o configuraţie tetraedrică (fig. 21.1, *c*).

4. Deoarece *raportul sarcină/rază a ionilor* Al^{3+} şi Be^{2+} *sînt apropiate* (6,0 respectiv 6,5), *chimia beriliului este mult asemănătoare cu cea a* Al (asemănare diagonală). Aceste asemănări pot fi sintetizate prin :

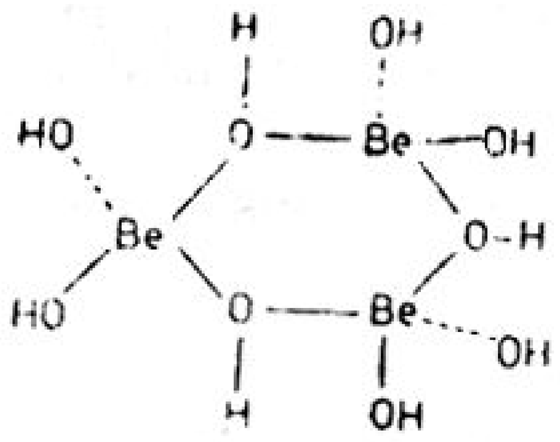
— *potenţiale normale* apropiate : $Be^{2+}/Be - 1{,}69$ V, $Al^{3+}/Al - 1{,}67$ V ;

— *pasivitate faţă de* HNO_3 concentrat ;

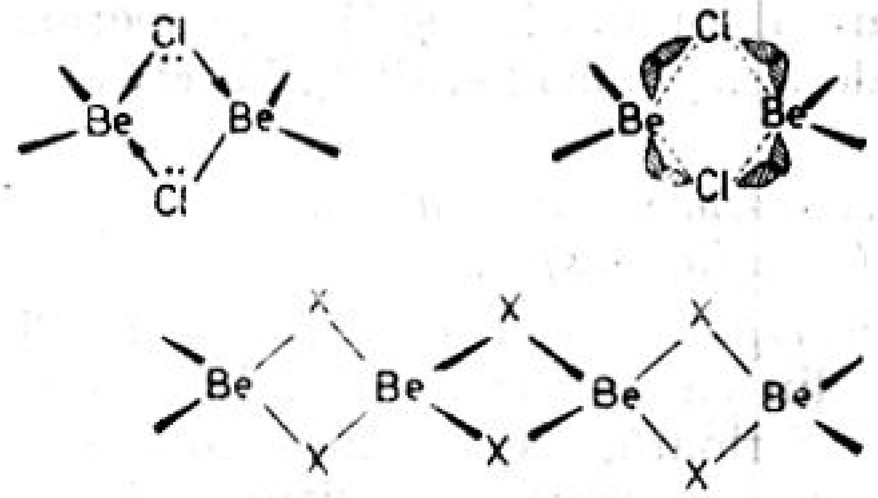
— *solubilitatea beriliului* metalic în hidroxizi alcalini cu formare de berilaţi $[Be(OH)_4]^{2-}$, analogi aluminaţilor $[Al(OH)_4]^-$;

— *duritatea mare, caracterul refractar şi insolubilitatea în acizi a oxidului;*

— *caracterul amfoter al oxidului şi hidroxidului ;*

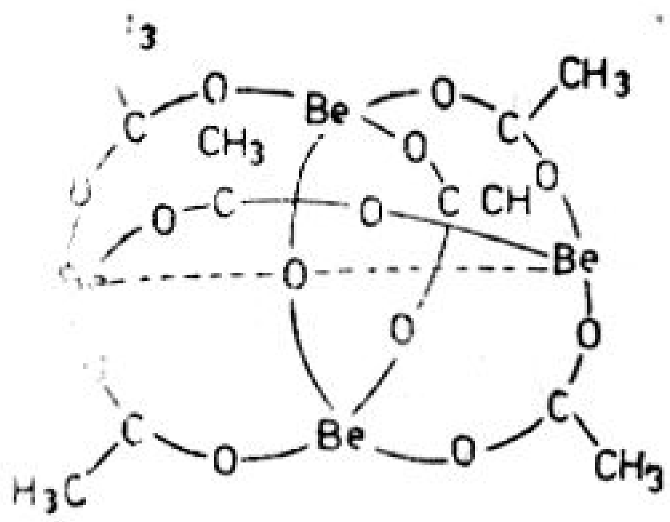


a



	X=Cl		X=CH_3	
	Exp	Calc	Exp	Calc
d(Be-X)	202	188	193	166
d(Be-Be), Å	265	178	209	178
<XBeX	98°	—	114°	—
<BeXBe	82°	—	66°	—

b



$Be_4O(CH_3COO)_6$

Fig. 21.1. Structura unor compuşi ai beriliului.
a — $[Be(OH)_2]_3^{3-}$; b — $(BeCl_2)_n$; c — $Be_4O(CH_3COO)_6$.

— *solubilitatea în apă* a nitratului, sulfatului şi halogenurilor şi *insolubilitatea* oxidului, hidroxidului şi fosfatului;

— *existenţa anionilor* BeO_2^{-2}, $[Be(OH)_3]^-$, $[Be(OH)_4]^{2-}$, $[BeX_4]^{2-}$;

— *comportarea carburii de beriliu* Be_2C şi Al_4C_3 faţă de apă;

— *caracterul de acid* Lewis a halogenurilor;

— hidroliza uşoară a sărurilor solubile şi solubilitatea unora în solvenţi organici;

— *stabilitatea carbonatului de beriliu* normal, numai în prezenţă de CO_2, ca şi cea a carbonatului normal de aluminiu.

5. *Magneziul al doilea element din grupa* a II-*a*, *prezintă* şi el unele *proprietăţi diferite de cele ale grupei*. Astfel:

a) ionul Mg^{2+} cu raza 0,65 Å *se aseamănă* mai mult *cu ionii* Zn^{2+} (asemănare diagonală), Fe^{2+} şi Ni^{2+} pe care îi înlocuieşte în spineli;

b) formează ionul $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$, *cu structură octaedrică*, prin coordinarea a şase molecule de apă.

c) Prezintă o tendinţă destul de însemnată *de a forma compuşi covalenţi şi compuşi organo-magnezieni*, cu excepţia elementelor puternic electronegative cu care formează compuşi ionici. Chiar şi la $MgBr_2$ şi MgI_2, cu reţele stratificate de tip CdI_2 se observă o tendinţă de trecere spre legături covalente.

6. *Ultimele elemente din fiecare grupă*, Fr respectiv Ba, *au caracter radioactiv*.

21.4. COMBINAȚIILE METALELOR ALCALINE ȘI ALCALINO-PĂMÎNTOASE

1. *Metalele alcaline și alcalino-pămîntoase*, au *configurația electronică*, ns^1, respectiv ns^2, cu *cele mai mici valori ale potențialelor de ionizare*, la cele alcalino-pămîntoase de aproximativ de trei ori mai mari (tabelul 21.2), manifestă o *tendință mare de ionizare*, cu formarea ionilor M^+ respectiv M^{2+}, care crește în fiecare grupă cu Z și scade de la grupa I la a II-a.

Litiul, magneziul și beriliul cu un raport sarcină/rază mai ridicat (Be $\simeq$ 6,5) prezintă în ultimul caz o *tendință mare de a forma compuși cu caracter covalent*. Astfel, nu se cunosc combinații în stare solidă sau în soluție, care să apară ca atare, exclusiv ionul Be^{2+}, chiar și BeO și BeF_2 au caracter parțial covalent.

În cazul magneziului și litiului cu raportul sarcină/rază $\simeq$3,3 respectiv 1,28, există compuși în care legătura are un caracter covalent apreciabil. Restul elementelor din grupa I și II formează numai compuși ionici, exceptînd compușii organo-metalici.

2. *Ionii metalelor alcaline sînt incolori, dacă anionul este necolorat*, exceptînd unele cazuri speciale, sînt *diamagnetici, stabili, au sarcină electrică mică* (+1) *și raze ionice mari*, cele mai mari comparativ cu cationii din aceleași perioade, din care cauză *energia de rețea a sărurilor* lor este relativ *mică*, iar *solubilitatea și conductibilitatea* lor *în soluție sau topitură, însemnată.*

Sărurile respective au, aproape fără excepție, *caracter ionic*, sînt extrem de numeroase și se întîlnesc chiar la acizii cei mai slabi sau mai puțin stabili, deoarece anionul respectiv, în prezența acestor ioni proveniți de la metalele puternic electropozitive se stabilizează prin creșterea densității electronice din jurul lor. Se caracterizează prin:

— *pt ridicate*, care scad în funcție de volumul anionului, așa cum se poate observa în exemplele următoare:

NaX	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	$[AlMe_4]^-$	$[AlEt_4]^-$	$[Al(n-Bu)_4]^-$	$[Al(N-Octil)_4]$
pt°C	992	801	755	651	240	128	64	*(lichid)*

— *conductibilitate electrică a topiturilor* și *solubilitate* ușoară *în apă*, care crește cu Z, deoarece energia reticulară scade în același sens. Săruri greu solubile se întîlnesc în această grupă numai în cazul complecșilor anionici cu raze mari (voluminoși), ca:

$$[Co(NO_2)_6]^{3-},\ [PtCl_6]^{2-},\ [SiF_6]^{2-},\ [Bi(S_2O_3)_3]^{3-},\ [B(C_6H_5)_4]^{-},$$

în cazul ionilor de K^+, Rb^+, Cs^+, $Na[Sb(OH)_6]$, cît și în cazul $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 6H_2O$, $NaIO_4$, $NaHCO_3$, LiF, Li_2CO_3, Li_3PO_4, Li_3AsO_4, $Li_2C_2O_4$ și a unor săruri ale metalelor alcaline cu acizi sau substanțe organice.

În solubilitatea sărurilor cu anioni comuni se observă unele variații regulate de la sărurile litiului la cele ale cesiului. În general metalele alcaline cu Z mic formează săruri mai puțin solubile cu acizi mai slabi, iar metalele alcaline cu Z mare formează săruri mai puțin solubile cu acizii tari. Astfel Li_2CO_3, Li_3PO_4, Li_3AsO_4, LiF sînt greu solubile, iar restul solubile, $LiClO_4$ este solubil, iar $KClO_4$, $RbClO_4$, $CsClO_4$ au solubilitate mică, care scade de la K^+ la Cs^+.

În soluție apoasă ionii respectivi *hidratează rar* cu atît mai încet cu cît raza ionică este mai mică. Astfel, sărurile Li^+ și Na^+ sînt hidratate. Energia de hidratare, în kcal/mol, scade de la Li^+ (124,4) la Na^+ (71,9) și Cs^+

(61,1), ca și gradul de hidratare de altfel, în timp ce mobilitatea ionilor crește de la Li^+ (35,5) la Rb^+ (67,5) și Cs^+ (68). Din soluție apoasă sărurile de K^+, Rb^+, Cs^+ sînt rar separate sub formă de cristalohidrați (apa este legată de anion). *Unele săruri cristalizate*, în mediu acid concentrat, *înlocuiesc apa de cristalizare cu molecule de acid de* cristalizare, de exemplu $MHSO_4 \cdot nH_2SO_4$.

Ionii cu raze mari Rb^+, Cs^+ formează compuși ionici cu anioni puțin stabili, cazul polihalogenurilor, superoxizilor.

Sărurile provenite de la acizii slabi hidrolizează și soluțiile lor apose au caracter alcalin. Unele săruri LiCl, LiBr, LiI, $LiClO_4$ sînt solubile în solvenți organici (asemănare Li-Mg); din aceste soluții uneori sărurile litiului cristalizează cu solvenți organici. Diferența r_{Li^+} și $r_{Mg^{+2}}$ împiedică substituția izomorfă.

3. *În cazul metalelor alcalino-pămîntoase* cu potențial de ionizare de aproximativ de 3 ori mai mare decît cel al metalelor alcaline, care scade în grupă cu Z, și cu un raport sarcină/rază 6,5 la Be și 3,3 la Mg^{2+}, *tendința de ionizare este foarte redusă* la Be^{2+} și *crește accentuat cu Z*, astfel încît Ca, Sr și Ba *formează* numai *compuși ionici* exceptînd compușii organometalici. Cu excepția beriliului care nu formează ioni Be^{2+}, ci numai compuși covalenți și așa cum am mai arătat și anionii: BeO_2^{2-}, $[Be(OH)_3]^-$, $[(Be(OH)_4]^{2-}$ sau $(BeX_4)^{2-}$ *ionii* M^{2+} ai metalelor alcalino-pămîntoase sînt *incolori* dacă anionul nu este colorat; ca și sărurile metalelor alcaline au *caracter ionic* și *conduc curentul electric în soluție apoasă sau în topitură*. Sărurile de beriliu topite au o conductibilitate electrică scăzută, la fel se comportă cele de magneziu cu anioni ușor polarizabili.

Sînt solubile în apă: clorurile, bromurile, iodurile, cianurile, tiocianații, azotiții, azotații, sulfurile, clorații, perclorații și acetații. Fluorurile sînt greu solubile exceptînd BeF_2 *(solubilitatea lor crește cu Z)*, de asemenea *sulfații*, exceptînd cei de Be și Mg, *carbonații*, exceptînd $BeCO_3$, *fosfații, cromații, bicromații, oxalații, silicații, sulfiții, iodații.*

Cu excepția hidroxizilor, fluorurilor, carbonaților și oxalaților, solubilitatea anionilor scade cu creșterea lui Z.

În soluții apoase, ionii metalelor alcalino-pămîntoase sînt hidratați cu atît mai mult cu cît volumul lor ionic este mai mic, de exemplu: $[Be(H_2O)_4]^{2+}$, $[(Mg(H_2O)_6]^{2+}$. Această proprietate explică caracterul puternic deshidratat al percloratului de magneziu. În seria Ca-Ra *tendința de hidratare a sărurilor și solubilitatea lor în apă scad cu creșterea lui Z. Energia de hidratare scade în același sens*, în timp ce *energia de rețea crește cu Z*.

Sărurile solubile ale Be hidrolizează ușor ca și cele ale Al, iar cele ale Mg cu acizii tari, numai la fierbere.

4. *Combinații complexe.* Ionii metalelor alcaline, cu raze ionice mari, sarcină mică și efect de polarizare foarte redus, au o tendință foarte mică de a forma combinații complexe, care scade de la Li^+ la Cs^+. Litiul și sodiul au tendința de a coordina molecule mici (apă, amoniac, $[M(NH_3)_4]^+$ cu $NC = 4$, spre deosebire de K, Rb, Cs, care coordinează molecule mari și preferă $NC = 4$ și 6.

Se cunosc complecși ai Li^+, Na^+ de tipul $[Me(OPh_3)_4]^+$, complecși chelați tetracoordinați (fig. 21.2, *b*) sau hexacoordinați (fig. 21.2, *c*) cu salicilaldehidă, acidul etilendiamintetracetic (EDTA), etc.

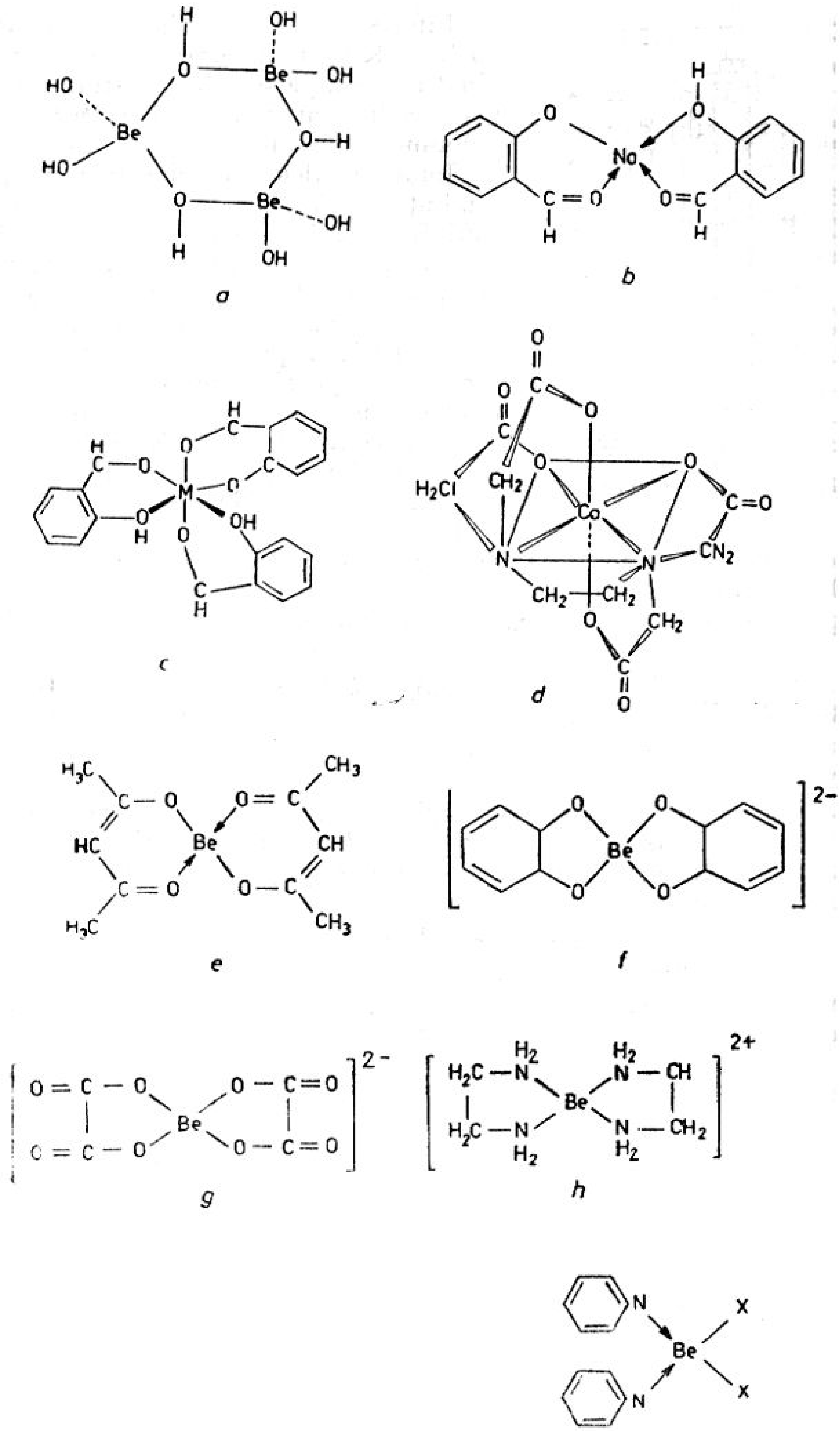


Fig. 21.2. Complecși chelați ai ionilor metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase: — ionul $[Be(OH)_3]_3^{3-}$; *b* — [Na(salicilaldehid$_2$]; *c* — [M(salicilaldehid)$_3$] (M=K, Rb, Cs); *d* — [Ca-etilendiamin-tetra-acetat]; *e* — [Be(acetilacetona)$_2$]; *f* — $[Be(1, 2 \text{ dihidroxi benzen})_2]^{2-}$; *g* — Be oxalat; *h* — $[Be(\text{etilendiamin})_2]^{2+}$; *i* — [Be(α-dipiridil) X_2].

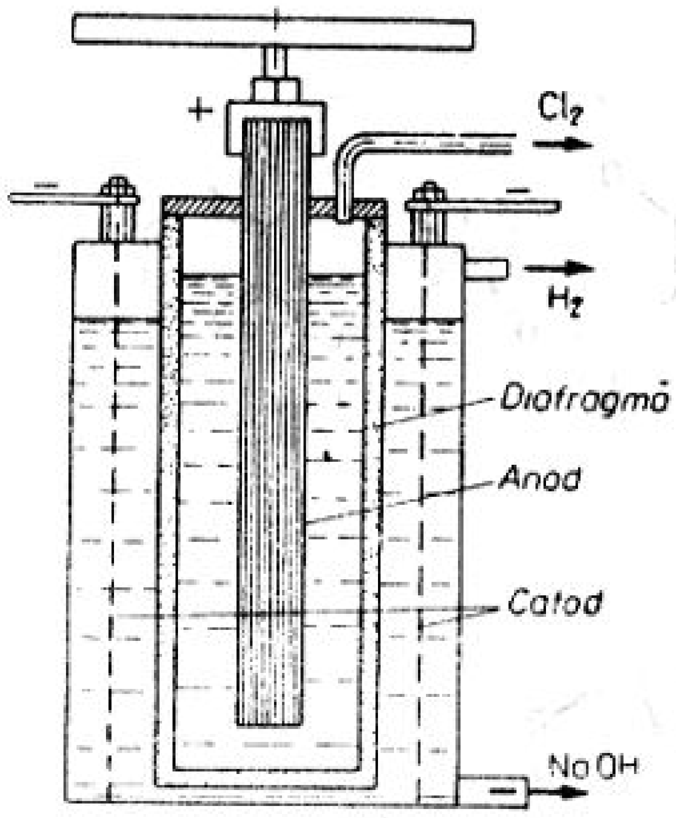


Fig. 21.3 Procedeul cu diafragmă.

Interes deosebit prezintă transportul ionilor Na^+, K^+ prin membranele fiziologice, combinațiile complexe ale acestora cu liganzi macrociclici naturali sau de sinteză (polieteri, poliamide) denumiți *„criptați"*.

Ionii metalelor alcalino-pămîntoase, au o tendință mică de a forma complecși, exceptînd Be^{2+} și într-o măsură mai mică Mg^{2+}, (fig. 21.2, *e, f, g h, i*) care poate funcționa ca acceptor de electroni față de compuși de obicei oxigenați, care dispun de o pereche de electroni neparticipanți (eteri, aldehide, cetone). Magneziul formează *compuși* organomagnezieni (G r i g n a r d), de tip RMgX, unde R = alchil, aril, X = Cl, Br, I complecși cu clorofilă și compușii ionici cu structură sandvich, tip ferocen, cu ciclopentadiena $(C_5H_5)_2Mg$.

Ionii de calciu formează complecși neionizați, solubili cu polifosfați (16.9.8), proprietate utilizată la dedurizarea apelor. Beriliul formează complecși stabili cu F^-, oxanioni și compuși organici ca acetilacetona (fig. 21.2, *e*), *o*-difenoli (fig. 21.2, *f*), acizi carboxilici (fig. 21.2, *g*).

5. *Oxizii* (15.3), *peroxizii* (15.33), *hidroxizii* (tabelul 21.4), *sulfurile* (15.8), *halogenurile* (14.3), *sulfații* (15.10.5), *azotații* (16.5.4), *fosfații* (16.9.5) și *carbonații* (17.4.3) metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase au *comportări normale*.

6. *Hidroxidul de sodiu* (potasiu) se obține industrial, pe cale chimică, prin *procedeul caustificării*, sau pe *cale electrochimică*, prin electroliza unei soluții concentrate de NaCl, cu separarea spațiului catodic de cel anodic, conform reacțiilor:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + 2NaOH;$$
$$2NaCl + 2H_2O + 2x\ 96.000\ \text{coulombi} \rightarrow 2NaOH + Cl_2 + H_2$$

Industrial această separare se realizează prin *procedeul cu catod solid*, cu două variante (procedeul în contra curent cu variantele cu clopot și cu diafragmă filtrantă) și *procedeul cu catod de mercur*, cu variantele cu *catod orizontal* și cu *catod vertical* (fig. 21.3 și 21.4).

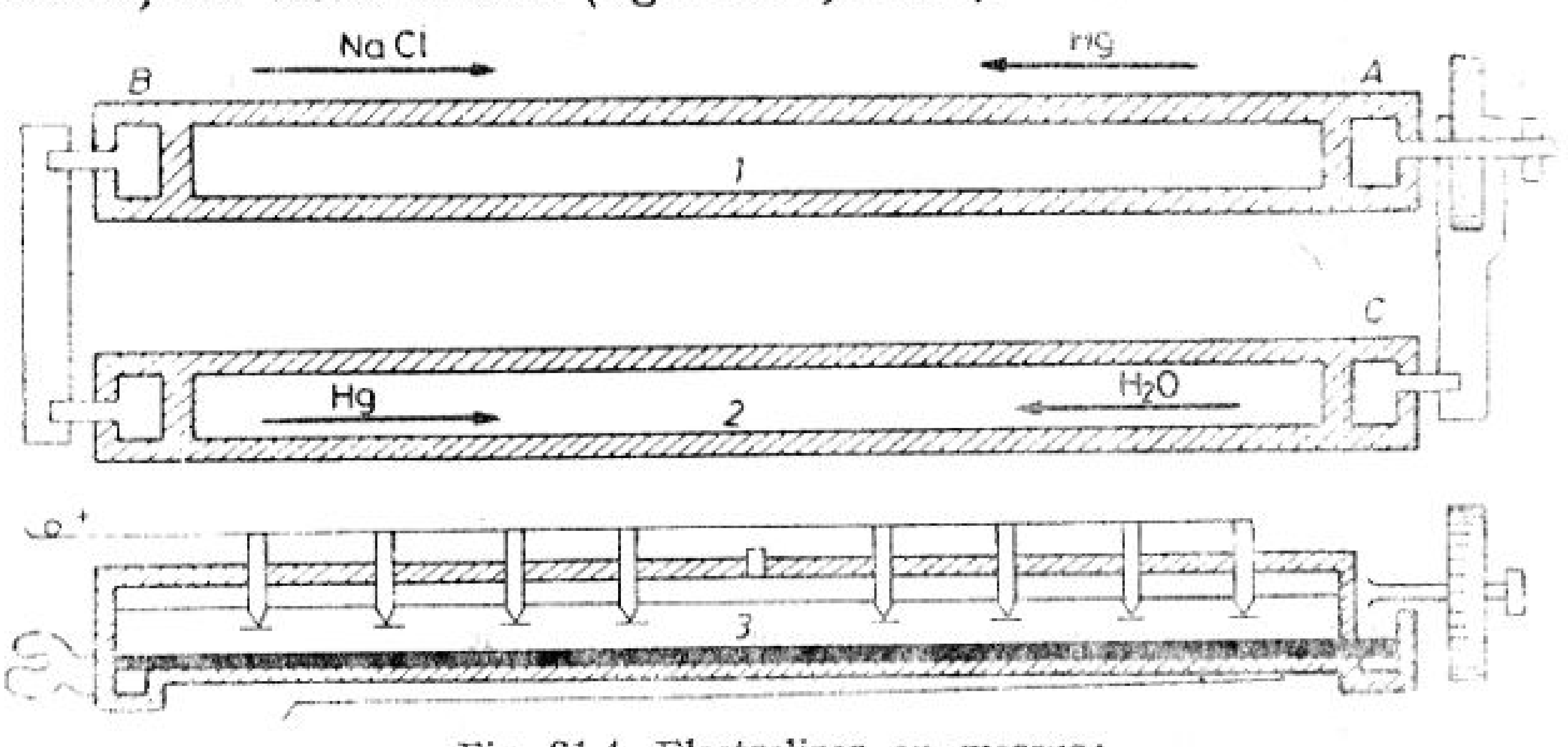


Fig. 21.4. Electrolizor cu mercur:

1 — baia de electroliză; *2* — pila de dezamalgamare; *3* — secțiune longitudinală în baia de electroliză.

Comportarea chimică a NaOH este indicată în tabelul 21.4.

Tabelul 21.4

Comportarea chimică a hidroxizilor metalelor alcaline

Hidroxizi	*Reacționează cu*
MOH	*1) Elementele cu electronegativități cuprinse între* 1,5–2,0, *cu degajare de hidrogen :* $E(II) + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow Na_2[E(OH)_4] + H_2$; E = Be, Zn, Sn, Pb $E(III) + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow 2NaEO_2 + 3H_2$; E = B, Al, Ga, As, Sb $E(IV) + 2NaOH + H_2O \rightarrow Na_2EO_3 + 2H_2$; E = Si, Ge *2) Elementele cu electronegativități* >2,0, *fără degajare de hidrogen* $2F_2 + 4NaOH \rightarrow 4NaF + F_2O + H_2O$ (soluție diluată) $2F_2 + 4NaOH \rightarrow 4NaF + O_2 + 2H_2O$ (soluție concentrată) $X_2 + 2NaOH \xrightarrow{<40°C} NaXO + NaX + H_2O$ (X = Cl_2, Br_2, I_2) $3X_2 + 6NaOH \xrightarrow{40-70°C} NaXO_3 + 5NaX + 3H_2O$; $8X_2 + 16NaOH \xrightarrow{70°C} NaXO_4 + 14NaX + 8H_2O$ $4S + 6NaOH \rightarrow 2Na_2S + Na_2S_2O_3 + 3H_2O$ $P_4 + 3NaOH + 3H_2O \rightarrow PH_3 + 3NaPH_2O_2$ *3)* H(2,1), C(2,5), N(3,0), O(3,5), Se(2,4), Te(2,1) *nu reacționează cu* MOH *în soluție apoasă.* *4) Elementele cu electronegativități* < 1,5 *nu reacționează cu hidroxizii metalelor alcaline.* *5) Cu oxizii acizi (anhidride) formează sărurile respective :* $CO_2 + NaOH \rightarrow NaHCO_3$; $CO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$ *6) Cu oxidul de azot* (III), N_2O_3, *formează azotiții corespunzători :* 2MeOH + $\rightarrow$ $2MNO_2$ + + H_2O *7) Cu oxidul de carbon formează formiații respectivi :* $MOH + CO \xrightarrow[15\ at.]{200°C} HCOONa$ *8) Cu acizii formează săruri și apă (reacție de neutralizare)* $NaOH + HCl = NaCl + H_2O$ sau $H^+ + HO^- = H_2O$ *9) Cu hidroxizii amfoteri formează hidroxocompușii respectivi.* $M(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2[M(OH)_4]$ $M^{(II)}$ = Be, Zn, Cd, Fe, Co, Ni, Cu, Pb $M(OH)_3 + NaOH \rightarrow Na[M(OH)_4]$; M = Al, Ga, In, Sc, Fe, Cr. *10) Deplasează amoniacul din sărurile de amoniu :* $(NH_4)_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2NH_3 + H_2O$. *11) Cu sărurile solubile ale metalelor reprezentative de tip p* (Al, Ga, In, Te, Ge, Sn, Pb și Bi) *și cu cele ale metalelor tranziționale formează hidroxizi greu solubili.*

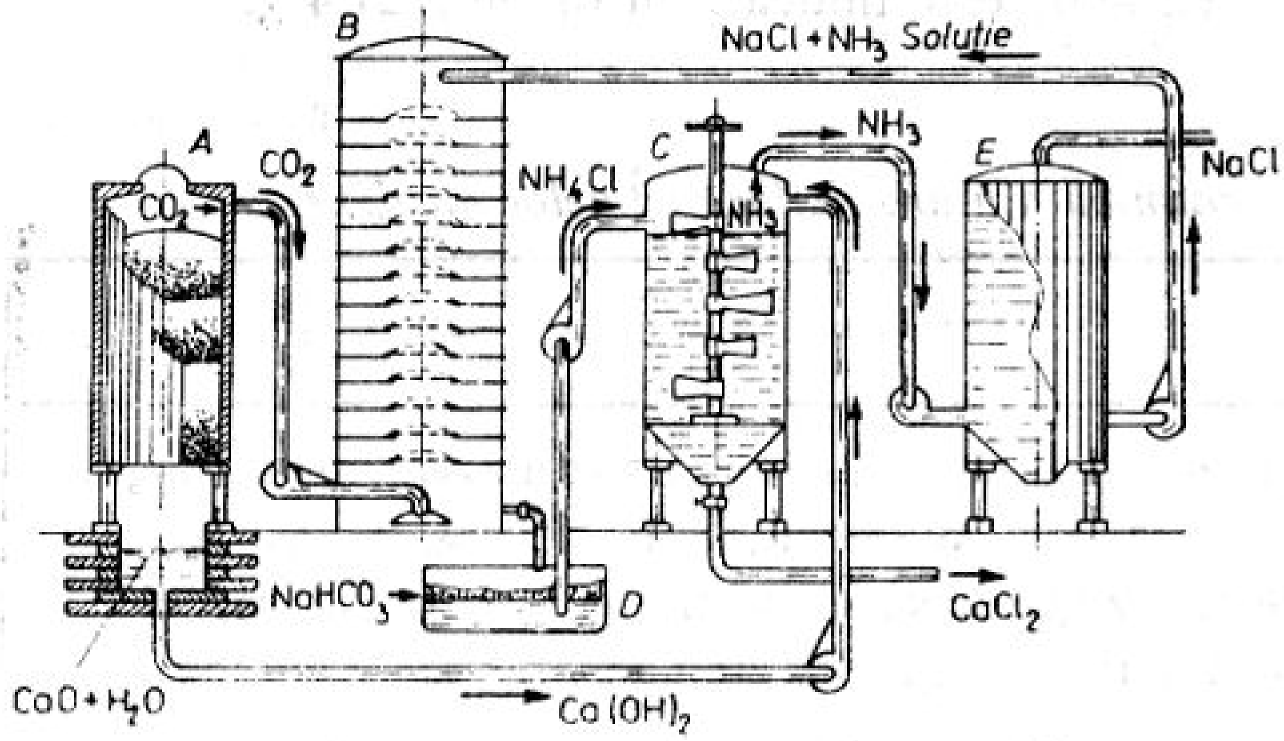


Fig. 21.5. Schema de obţinere a carbonatului de sodiu după *procedeul* Solvay:
A — cuptor de calcinare; *B* — coloana de carbonatare; *C* — malaxor; *D* — recipient de colectare; *E* — coloană de adsorbţie.

7. *Carbonatul de sodiu,* $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. Se obţine industrial prin procedeul de amoniac (*procedeul* Solvay), bazat pe următoarele reacţii:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2; \quad NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow NH_4Cl + NaHCO_3$$

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2; \quad Ca(OH)_2 + 2NH_4Cl \rightarrow 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O$$

$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Schema industrială de obţinere a carbonatului de sodiu, după *procedeul* Solvay, se poate urmări în figura 21.5.

22

METALELE REPREZENATIVE DIN BLOCUL p (Al, Ga, In, Tl,; Ge, Sn, Pb; Bi)

22.1. CARACTERIZARE GENERALĂ

Metalele reprezentative din blocul p includ elementele din grupa III, *a* principală, *aluminiul,* Al, *galiul* Ga, *indiul,* In, *taliul* Tl, cu *configuraţia electronică exterioară* ns^2, np^1, *germaniul* Ge, *staniul* Sn şi *plumbul* Pb, din grupa IV, a principală, cu *configuraţia* ns^2np^2 şi *bismutul,* din grupa V, *a* principală, cu *configuraţia electronică exterioară,* $6s^26p^3$.

În tabelul 22.1 sînt indicate unele constante şi proprietăţi ale metalelor reprezentative de tip p^1, din grupa III, *a* principală, iar în tabelul 22.2 unele minereuri ale metalelor reprezentative din blocul *p*.

Tabelul 22.1

Unele proprietăți ale metalelor reprezentative de tip p

Proprietăți	*Aluminiu* Al	*Galiu* Ga	*Indiu* In	*Taliu* Tl
Z	13	31	49	81
Configurație electronică exterioară	$3s^23p^1$	$4s^24p^1$	$5s^25p^1$	$6s^26p^1$
Masă atomică	26,97	69,72	114,76	204,39
Densitate, în g/cm^3	2,70	5,92	7,3	11,84
Volum atomic	10,2	11,76	15,74	17,26
pt °C	658	29,5	156,5	302,5
pf °C	2500	2064	1450	1457
Rază covalentă, Å	1,18	1,26	1,44	1,48
Rază ionică, Å Me^{3+}	0,57	0,62	0,92	0,95
Potențial de ionizare $Me - 3e^- \rightarrow Me^{3+}$, în V	28,35	30,66	27,85	29,65
Potențial electrochimic Me^{3+}/Me	−1,67	−0,53	− 0,342	+0,72
Electronegativitate (Pauling)	1,5	1,6	1,7	1,8
Izotopi naturali	—	69;71	113;115	203;205
Răspîndirea în scoarța terestră, % greutate	7,51	$5\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-5}$

Tabelul 22.2

Unele minereuri ale metalelor reprezentative de tip p

Aluminiu	*Galiu*	*Indiu*	*Taliu*
Oxid de aluminiu *Bauxită*, AlO(OH) *Criolită*, $Na_3[AlF_6]$ *Feldspați* M $[AlSi_3O_8]$ *Mice* $K(Mg, Fe)_3[AlSi_3O_{10})(OH,F)_2]$ *Muscovită*, $KAl_2[(AlSi_3O_{10}(OH,F)_2]$ *Nefelină*, $Na[AlSiO_4]$.	*Gallitul*, $CuGaS_2$ (35,4% Ga) *Germanul* $Cu_3(Ge,Fe)S_4$	În unele pegmatite (0,5—2,8%) împreună cu Sc,Y În blende pirite, calcopirite etc.	*Crookesita*, $(Cu, Ag, Tl)_2Se$ *Lavandită*, $(Tl\,As)\cdot S_2$ *Vrabaită*, $Tl_2S\cdot 3(As,Sb)_2S_3$ În pirite, blende, galene.
Germaniu	***Staniu***	***Plumb***	***Bismut***
Arghirodit $4Ag_2S\cdot GeS_2$ *Germanit* $Cu_2Fe\,Ge\,S_4$	*Casiterită*, SnO_2	*Galenă*, PbS *Anglesită*, $PbSO_4$ *Cerusită*, $PbCO_3$ *Piromorfită*, $Pb_5[(PO_4)_2Cl]$ *Crocoita*, $PbCrO_4$ *Wulfanită*, $PbMoO_4$ *Stolzită*, $PbWO_4$	*Bismutină*, Bi_2S_3

22.2.1. METALURGIA ALUMINIULUI

Industrial, prepararea aluminiului se face plecînd *de la bauxită* și comportă două faze: *prepararea aluminei* (Al_2O_3), adică separarea ei de celelalte impurități: Fe_2O_3, SiO_2, TiO_2 etc și *electroliza electrotermică* a Al_2O_3, folosind drept *electrolit, criolitul.*

Schema procesului tehnologic de obținere a aluminei din bauxită cu un conținut minim de 55% Al_2O_3 și maxim 4,5% SiO_2, prin *metoda* B a y e r, este indicată în figura 22.1. Din oxidul de aluminiu purificat,

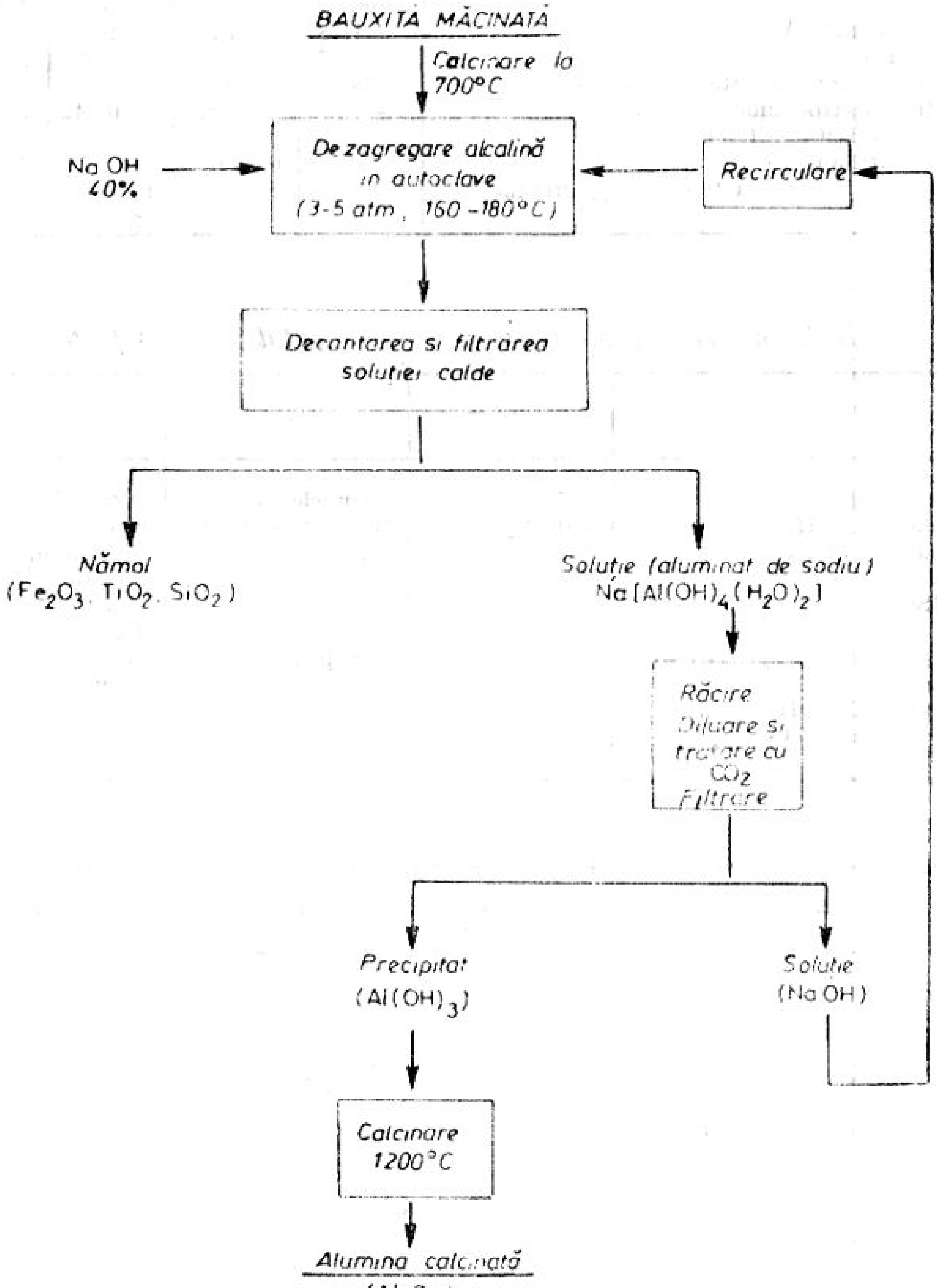


Fig. 22.1. Schema procesului tehnologic de obținere a aluminei din bauxită prin *metoda* B a y e r.

aluminiul se obține prin *electroliza* unui amestec de $Al_2O_3 + Na_3[AlF_6] + CaF_2$ *în electrolizoare* formate din căzi de oțel, căptușite în interior cu grafit sau plăci de cărbune presat; căptușala interioară a electrolizorului servește drept catod. Anozii sînt formați din plăci de grafit sau cărbune reunite într-un cadru comun și suspendate în electrolit (fig. 22.2).

Mecanismul reacției pare a fi următorul: în stare topită, criolita se comportă ca un amestec de NaF și AlF_3 și numai NaF se electrolizează. Au loc reacțiile:

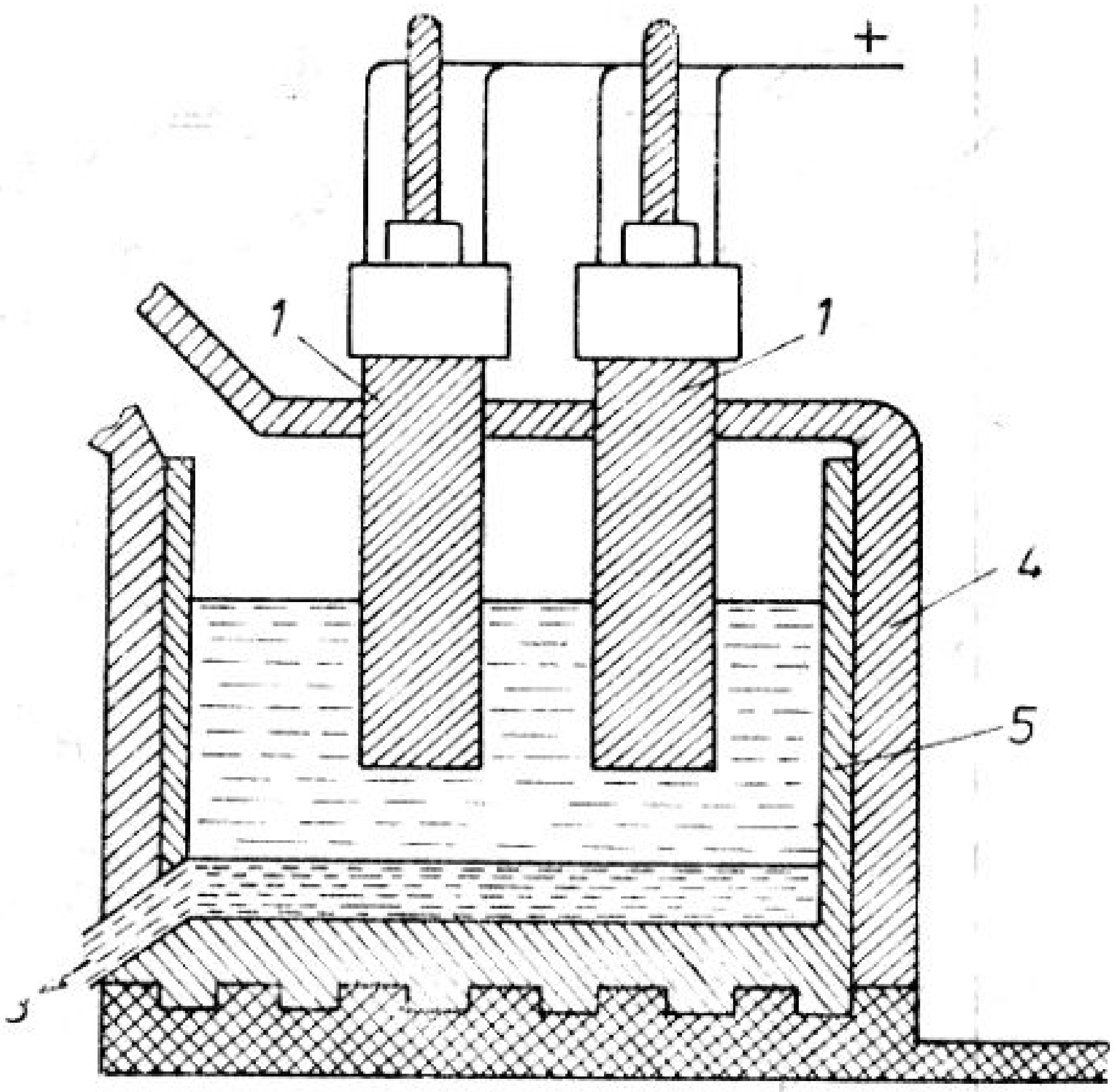


Fig. 22.2. Cuptor multianod pentru electroliza aluminei topite:
1 — anozi; 2 — electrolitul; 3 — eliminarea aluminiului.

$$La\ catod:\ 6Na^+ + 2AlF_3 + 6e^- \rightarrow 2Al + 6NaF$$

$$La\ anod:\ 6F^- + Al_2O_3 - 6e^- \rightarrow 3/2O_2 + 2AlF_3$$

Deoarece la catod se depune Al și se acumulează NaF, iar la anod se degajă oxigen și se acumulează AlF_3, concentrația în criolit rămîne aproape constantă. Aluminiul tehnic astfel obținut conține 99,5% Al; purificarea lui se face electrolitic. În R. S. România aluminiul, (Alro), sub formă de lingouri, plăci sau sîrmă se prepară la Slatina, Tulcea, iar alumina la Oradea.

22.2.2. COMBINAȚIILE ALUMINIULUI

Aluminiul cu configurația electronică exterioară $3s^23p^1$ cedează electronii de valență și se transformă în ionul Al^{3+}, funcționînd ca *reducător*. În soluție apoasă formează cationii Al^{3+} incolor, puternic hidratat din cauza razei sale ionice mici (0,52 Å) și a sarcinii electrice mari $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, precum și anionii $[Al(OH)_4]^-$, $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$, $[Al(OH)_6]^{3-}$. Ionul Al^{3+}, cu configurație de octet, este un polarizant slab și se polarizează puțin; hexahidratat $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, se comportă ca un acid slab:

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} \xrightarrow{+H_2O} [Al(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+;\ K_a = 1 \cdot 12 \cdot 10^{-5}$$

din care cauză soluțiile apoase ale Al^{3+} hidrolizează, au reacție acidă și gust astringent. De altfel, din soluții apoase Al^{3+} este precipitat de cei mai mulți reactivi sub formă de $Al(OH)_3$, iar sărurile de aluminiu cu acizii slabi nu pot fi obținute pe cale umedă, ci numai pe cale uscată. Prezența oxoacizilor organici (tartric, citric, malic, succinic, etc.) împiedică precipi-

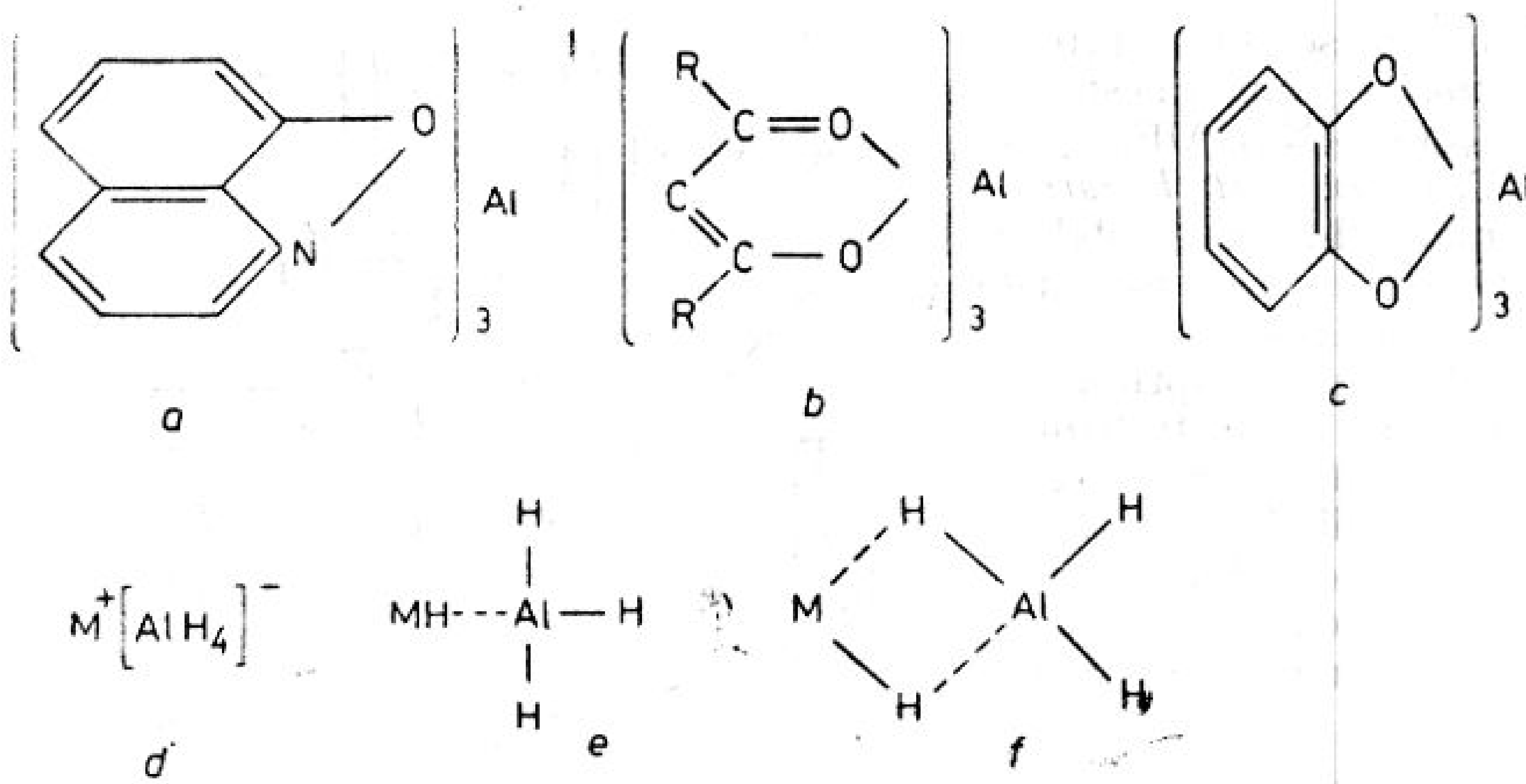


Fig. 22.3. Complecşi chelaţi neelectrolitici ai Al^{3+} şi structura hidruro-alanaţilor: *a* — cu 8-hidroxi chinoleina; *b* — cu dicetone; *c* — cu difenoli.

tarea Al^{3+}, datorită formării anionilor respectivi, în care Al^{3+} este fixat sub formă de chelat.

Sărurile aluminiului sînt, în general, solubile în apă, exceptînd hidroxidul, fosfatul, benzoatul, oxinatul, silicaţii, sărurile bazice etc. Tendinţa de a forma combinaţii complexe cu *NC* 4 sau 6 este mică. Dispunînd de trei electroni necuplaţi, Al, poate forma compuşi tricovalenţi sp^2, deficitari în electroni, care pot accepta prin cel de-al treilea *OA* 2 *p* liber da Al, o pereche de electroni sau, în lipsa unor molecule donoare de electroni, se combină cu ele însele (se dimerilizează).

Al^{3+} cu raza 0,52 Å, apropiată de aceea a Si^{4+} (0,41 Å), poate înlocui Si din tetraedrele SiO_4 ale silicaţilor; micşorarea sarcinii pozitive datorită acestui schimb poate fi restabilită prin încorporare de ioni pozitivi. $AlPO_4$ şi $AlAsO_4$ au structura cuarţului şi se aseamănă cu BPO_4 şi $BAsO_4$, cu structură de cristobalit deformat.

Aluminiul poate funcţiona şi cu numere de oxidare +1 şi +2, compuşii respectivi fiind nestabili şi necaracteristici.

Aluminiul formează complecşi chelaţi neelectrolitici cu 8-hidroxichinoleina (fig. 22.3, *a*), folosită la determinarea lui gravimetrică, cu β-dicetone (fig. 22.3, *b*), difenoli (fig. 22.3, *c*), acidul tartric, citric, gluconic etc.

Cu acidul oxalic, Al^{3+} formează trioxalatoaluminaţi, $M_3^I[Al(C_2O_4)_3]$, în care Al^{3+} este hexacoordinat, cu hibridizare sp^3d^2.

22.2.2.1. COMBINAŢIILE ALUMINIULUI CU HIDROGENUL

1. *Hidrura de aluminiu* se obţine, în soluţie de eter anhidru, conform reacţiei:

$$AlCl_3 + 3Li[AlH_4] \rightarrow 3LiCl + 4AlH_3$$

Proaspăt preparată este conţinută sub formă de eterat $H_3\overset{(-)}{Al} \rightarrow \overset{(+)}{O}(C_2H_5)_2$ din care cauză depune apoi polimerul $(AlH_3)_n$, solid, alb, amorf. Se aprinde spontan în aer şi se descompune, la 100°C în vid, în elementele componente. Cu molecule care conţin perechi de electroni neparticipanţi formează aducţi, $AlH_3 \cdot 2NR_3$ etc.

2. *Hidruroaluminaţii (alanaţii)* sînt de tipul $M^I[AlH_4]$ şi pot fi formulaţi ca compuşi ionici (fig. 22.3, *d*) sau covalenţi, cu una sau două punţi de hidrogen (fig. 22.3, *e, f*). Sînt puţin stabili şi hidrolizează uşor

$$[AlH_4]^- + 4H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + OH^- + 4H_2$$

Hidruroaluminatul de litiu, $Li[AlH]_4$, stabil sub 125°C, are un caracter reducător selectiv faţă de unele grupări funcţionale organice.

22.2.2.2. OXIZII ŞI HIDROXIDUL DE ALUMINIU

Se cunosc speciile: *oxidul de aluminiu* Al_2O_3, *oxihidroxidul de aluminiu*, Al O(OH) şi *hidroxidul de aluminiu*, $Al(OH)_3$, fiecare dintre ele în două forme cristaline diferite, α şi γ. Formele α au o stabilitate superioară celor γ. Hidroxizii se transformă prin eliminare de apă, ireversibil, în oxihidroxi şi aceştia în oxizi, aşa cum rezultă din figura 22.4.

1. α-Al_2O_3 cu o reţea *hc* se întîlneşte în natură sub formă de cristale incolore gălbui (*pt* 2050 °C, *pf* 2250 °C; $d = 3{,}95$—$4{,}02$, duritate 9), formînd *corindonul*, incolor, sau cristale transparente, diverse colorate, din cauza impurităţilor conţinute: în roşu *(rubinul)*, în albastru *(safirul)*, în vedere *(smaragdul)*, în galben *(topazul)*, în violet *(ametistul)* folosite ca pietre semipreţioase; netransparent şi negru cenuşiu conţinînd Fe_2O_3 este *smirghelul (emeri)* folosit la şlefuit. Este izomorf cu α-Fe_2O_3 şi α-Cr_2O_3 cu care formează soluţii solide şi are un caracter amfoter. Este insolubil în acizi exceptînd HF; prin topire cu NaOH, Na_2CO_3 sau $KHSO_4$ formează:

$$Al_2O_3 + 2NaOH \rightarrow 2NaAlO_2 + H_2O; \quad Al_2O_3 + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaAlO_2 + CO_2$$

$$Al_2O_3 + 6\ KHSO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$

Este foarte stabil la temperaturi ridicate *(alumină refractară)* din care cauză nu este redus de H_2, CO, iar de carbon, numai la 1800 °C.

2. γ-Al_2O_3 (γ-*alumina*), ($d = 3{,}20$), izomorf cu γ-Fe_2O_3 se obţine prin calcinarea $Al(OH)_3$ la circa 400 °C. Cristalizează într-o reţea similară, în care ionii O^{2-} au o orînduire cubică compactă, iar ionii Al^{3+} ocupă golurile octaedrice din reţea, la fel ca în reţeaua formei α. Absoarbe pe suprafaţă şi în pori apă şi alte substanţe, fiind utilizat ca absorbant în cromatografie în fază lichidă. Calcinat la 1000 °C se transformă ireversibil în α-Al_2O_3.

3. *Oxizi micşti*. Al_2O_3 prin topire cu oxizi ai metalelor divalente cu raze ionice mici sub 1 Å (Mg^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}) formează *oxizi micşti* de tipul spinelilor. $M(II)Al_2O_4$, insolubili în apă şi acizi, în

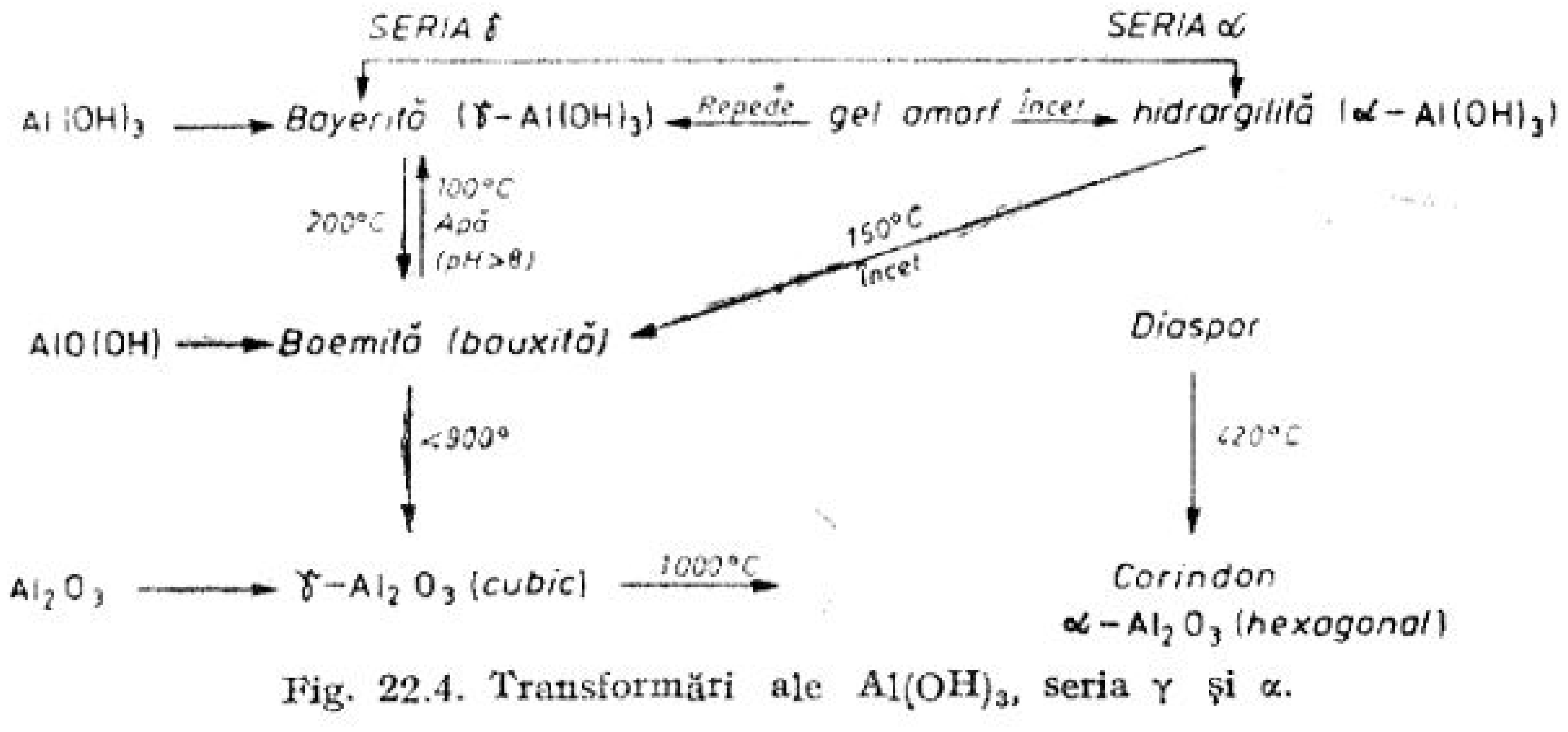


Fig. 22.4. Transformări ale $Al(OH)_3$, seria γ şi α.

care Al poate fi înlocuit cu (Fe, Cr). În rețeaua spinelilor, ionii O^{2-} au o aranjare cubică compactă la fel ca în Al_2O_3. Ionii M^{2+} ocupă golurile tetraedrice, iar ionii Al^{3+} golurile octaedrice ale rețelei.

Un astfel de compus este și $CoAl_2O_4$ sau *albastrul lui* T h e n a r d, folosit în chimia analitică.

4. *Hidroxizii de aluminiu. a) Gelul amorf.* La tratarea sărurilor solubile de aluminiu cu hidroxizi alcalini sau de amoniu, cu carbonați sau cianuri alcaline, sulfură de amoniu, tiosulfat de sodiu etc. sau la hidroliza sărurilor solubile de Al^{3+}, precipită *hidroxidul de aluminiu,* sub formă de gel voluminos, incolor, care conține mari cantități de apă. În stare pură se poate obține din etoxid sau alți alcoxizi de aluminiu, prin hidroliză:

$$Al(OC_2H_5)_3 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3C_2H_5OH$$

Este insolubil în apă, cu care poate forma o soluție coloidală prin spălări repetate a precipitatului proaspăt. Are un caracter amfoter.

$$H^+ + [Al(OH)_4(H_2O)_2] \rightleftarrows Al(OH)_{3(aq)} \rightleftarrows Al^{3+}_{(aq)} + 3OH^-$$

În mediu acid echilibrul este deplasat spre formarea ionului $Al^{3+}_{(aq)}$, iar în mediu bazic spre stînga (formarea de aluminați care conțin ionul, $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$, octaedric, sau $[Al(OH)_6]^{-3}$ $[(Al(OH)_5H_2O]^{2-}$. În gelul de $Al(OH)_3$, moleculele sînt unite între ele prin legături de hidrogen. Prin conservare ele „îmbătrînesc'' micșorîndu-și solubilitatea în acizi, datorită trecerii lor în forme cristalizate. Gelurile amorfe, deshidratate în faza finală a preparării la 200—400°C, cu suprafață interioară mare se folosesc, sub denumira de *alumine active,* ca adsorbanți, suporturi pentru catalizatori.

b) Hidroxizii cristalizați au reactivitate inferioară gelului amorf. După raportul Al_2O_3/H_2O, ei se clasifică în:

— *monohidratați* ($AlO(OH)$ sau $Al_2O_3 \cdot H_2O$): *boemita* (α-monohidrat), rombică, $d = 3{,}01$; *diasporul,* β-monohidratat, rombic, $d = 3{,}44$;

— *trihidratați* ($Al(OH)_3$ sau $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$): *hidrargilita (gibsita)* (α-trihidratat), *bayerită* (β-trihidratat), *nordstrandita* sau *bayerita* II (γ-trihidratat) nestoichiometrică, intermediară între hidrargilit și bayerit, monoclinică $d = 2{,}42 - 2{,}51$);

— *todit,* $5Al_2O_3 \cdot H_2O$. Ultimii doi nu se găsesc în natură, au fost obținuți numai pe cale sintetică.

În HCl concentrat diasportul este insolubil, boemita greu solubilă, iar hidrargilita solubilă la cald.

Hidrargilita cristalizează într-o rețea stratificată unde grupările OH sînt unite între ele prin legături de hidrogen (fig. 22.5).

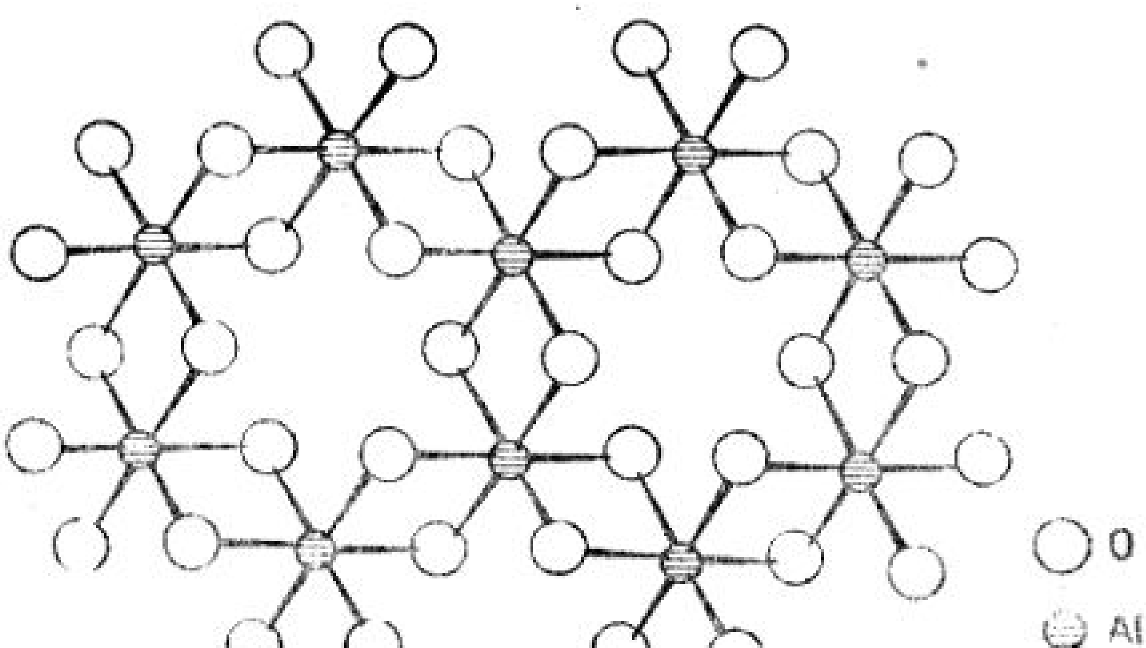


Fig. 22.5. Rețeaua hidrargilitei.

Halogenurile de aluminiu sînt de tipul, AlX_3 şi se deosebesc atît prin structură cît şi prin proprietăţi. Astfel AlF_3 (*pt* 1291 °C) este un compus ionic, iar $AlBr_3$ (*pt.* 97 °C, *pf* 265 °C) şi AlI_3 (*pt* 191 °C şi *pf* = 381 °C), sînt *compuşi covalenţi, dimerizaţi* în toate stările de agregare; $AlCl_3$ are o structură ionică numai în stare solidă. Anhidre au caracter de *acizi* Lewis; $R_3\overset{(+)}{N} \rightarrow \overset{(-)}{Al}X_3$, proprietate care explică solubilitatea lor, excepţie AlF_3, în solvenţi a căror molecule posedă o pereche de electroni neparticipanţi.

1. *Florura de aluminiu,* AlF_3 (*pt.* 1291 °C) este greu solubilă în apă, acizi, baze. Formează cristalohidraţi cu 0,5; 3; 3,5 şi 9 H_2O, iar cu florurile metalelor alcaline *fluoroaluminaţi*, greu solubili, de tipul: $M^I[AlF_4]$, $M^I_3[AlF_6]$ şi $M^IM^{II}[AlF_6]H_2O$; o astfel de fluorură complexă, existentă în natură este *criolita*, $Na_3[AlF_6]$. Se poate obţine:

$$Al_2O_3 + 12HF + 3Na_2CO_3 = 2Na_3[AlF_6] + 6H_2O + 3CO_2$$

Criolita formează cristale cubice (fig. 22.6) incolore, greu solubile în apă, care se topesc la 1100 °C. La încălzire cu oxizii metalelor alcaline sau alcalino-pămîntoase formează metaaluminaţi:

$$2Na_3[AlF_6] + 4Na_2O \rightarrow 2NaAlO_2 + 12NaF$$

2. *Clorura de aluminiu* $AlCl_3$ (*pt* 192 °C) formează cristale incolore, hexahidratate, care hidrolizează uşor (fumegă la aer), $K_a = 1,12 \cdot 10^{-5}$.

În stare gazoasă peste *pf* are moleculele asociate, Al_2Cl_6 (fig. 22.7 *c, d*) care disociază reversibil în jur de 800 °C. Conductibilitatea sa electrică creşte

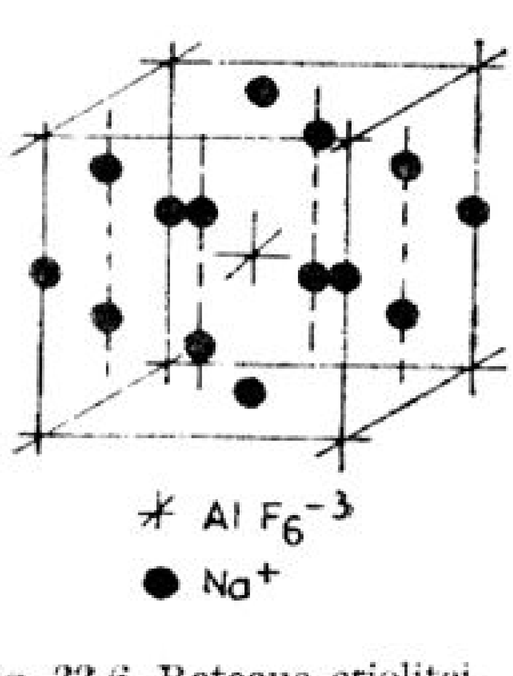
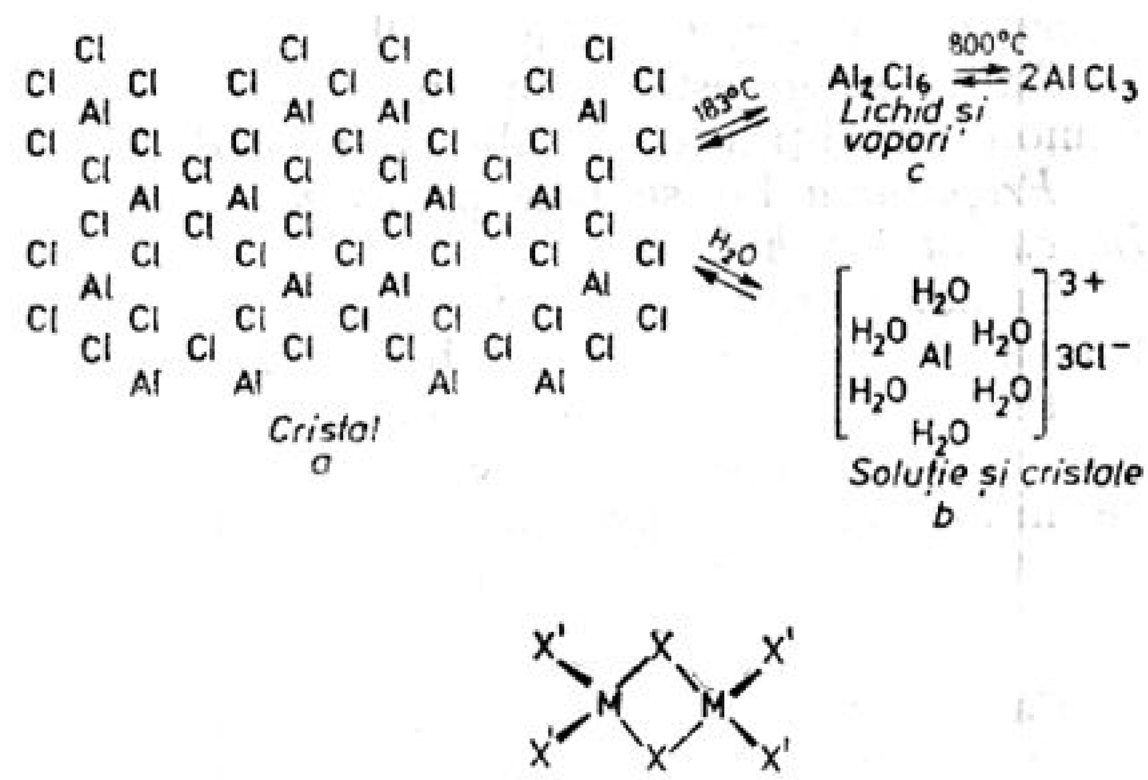


Fig. 22.6. Reţeaua criolitei.



	<XMX	<XMX	d(X-M)	d(M-X)Å
Al_2Cl_6	118 ± 6°	79 ± 10°	2,06	2,21
Al_2Br_6	115 ± 5°	87 ± 6°	2,21	2,33
Al_2J_6	112 ± 5°	102 ± 5°	2,53	2,58

d

Fig. 22.7. Transformările clorurii de aluminiu la vaporizare şi dizolvare în apă:

a — cristal; *b* — soluţie şi cristale; *c* — lichid şi vapori; *d* — structura şi parametrii structurali ai Al_2X_6 în stare de vapori.

cu temperatura pînă aproape de *pt* şi scade aproape la zero la trecerea din starea solidă în starea lichidă, care se face cu creştere de volum, aproape la dublu.

În cristalul $AlCl_3$ (fig. 22. 7, *a*) nu se disting unităţile Al_2Cl_6. În reţeaua sa stratificată, asemănătoare cu aceea a $Al(OH)_3$ fiecare ion Al^{3+} este înconjurat de $6Cl^-$.

În stare lichidă $AlCl_3$ este compusă din molecule Al_2Cl_6, la topire are loc ruperea legăturii Al—Cl şi regruparea atomilor, care necesită o cheltuială însemnată de energie, evidenţiată de căldura de topire ridicată 19,2 kcal/mol $AlCl_3$, faţă de 5,4 kcal/mol $AlBr_3$, compus covalent în toate stările de agregare. La încălzire în vid, cu cloruri ale metalelor alcaline sau alcalino-pămîntoase formează cloroaluminaţi, de tipul $M^I[AlCl_4]$, puţini stabili.

Anhidră, se foloseşte drept catalizator în chimia organică.

22.2.2.4. SULFATUL DE ALUMINIU, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ŞI ACETATUL DE ALUMINIU $Al(CH_3COO)_3$

Sulfatul şi acetatul de aluminiu au o comportare normală.

22.3. GALIUL, INDIUL ŞI TALIUL

22.3.1. CARACTERIZARE GENERALĂ

În natură sînt puţin răspîndite, în cantităţi foarte mici în special în *minereuri* de Zn, Cu, Ag şi Pb.

Taliul se găseşte şi în unele pirite, fapt care explică prezenţa lui în nămolurile obţinute la fabricarea acidului sulfuric.

Prepararea lor se face prin *electroliza sărurilor* sau *calcinarea oxizilor în curent de hidrogen.*

Prezintă proprietăţi fizice şi mecanice caracteristice metalelor, cu menţiunea că au *pt* scăzute (tabelul 22.1).

În seria tensiunilor electrochimice se găsesc în stînga hidrogenului, în apropierea fierului, de aceea se dizolvă în acizi neoxigenaţi cu degajare de hidrogen. Hidroxizii alcalini dizolvă uşor galiul, reacţionează cu In şi sînt fără acţiune asupra Tl, care se dizolvă în alcool formînd un alcoxid:

$$4Tl + 4C_2H_5OH \rightarrow (TlOC_2H_5)_4 + 2H_2$$

Ca şi aluminiul au trei electroni de valentă dintre care: 2 electroni *s* şi un electron *p*, deosebindu-se de acesta prin existenţa a 18 electroni în penultimul strat. Ele pot ceda electroni de valenţă funcţionînd ca ioni cu *NO* maxim 3+. Ionii Ga^{3+}, In^{3+} şi Tl^{3+} nu au însă o *configuraţie de gaz rar;* ei sînt incolori, exceptînd Tl^{3+}, galben; sărurile acestor elemente cu acizii tari sînt solubile în apă şi au o reacţie acidă din cauza hidrolizei.

Combinaţiile Ga(III) şi In(III) se aseamănă cu acelea ale Al(III), în timp ce sărurile taliului (III) nu prezintă astfel de asemănări decît într-un grad foarte redus. Astfel, hidroxizii lor au caracter amfoter, sărurile lor hidrolizează în soluţie apoasă şi formează alauni, izomorfi. Combinaţiile volatile colorează flacăra unui bec în mod caracteristic: Ga *violet*, In *în albastru*, iar Tl *în verde* smarald. Combinaţiile acestor elemente sînt toxice.

22.3.2. OXIZII ŞI HIDROXIZII

Oxizii de tipul M_2O_3 şi *hidroxizii*, de tipul $M(OH)_3$, au comportări normale. În cazul oxizilor, căldura de formare şi stabilitatea termică scad de la Ga_2O_3, incolor, la Tl_2O_3, brun, în timp ce solubilitatea lor în acizi, creşte în ordinea Ga—Tl; în acelaşi sens variază şi caracterul bazic; Tl_2O_3 se descompune la încălzire la 100°C în Tl_2O. Caracterul bazic al hidroxizilor creşte cu *Z*; $Tl(OH)_3$ are un caracter bazic accentuat.

22.3.3. HALOGENURI

Halogenurile Ga, In, Tl au *pt* scăzute, exceptînd fluorurile; anhidre au un pronunţat caracter covalent şi se asemănă cu halogenurile aluminiului, formînd halogenocomplecşi de tipul $M^I[MX_6]^{3-}$ şi $[MX_4]^-$ (Ga, Tl). Iodura de taliu (III) este de fapt o triiodură a Tl(I), Tl^+I_3 izomorfă cu $Rb(Cs)J_3$.

Ionul Tl^{3+} are proprietăţi oxidante puternice, deoarece trece uşor în Tl^+, prin cîştigarea a 2 electroni, $E_0 = 1{,}24$ V.

Spre deosebire de bor şi aluminiu, aceste elemente pot funcţiona şi cu *NO* inferior +2 şi +1 în cazul Ga şi In şi +1 cazul Tl. Tendinţa acestor elemente de a forma combinaţii cu *NO* inferioare creşte de la Ga la Tl; în acelaşi timp variază şi stabilitatea combinaţiilor obţinute, astfel încît combinaţiile Tl (I) sînt cele mai stabile.

22.3.4. COMBINAŢIILE Tl (I)

Ionul Tl^+ este stabil, are raza 1,40Å şi se aseamănă cu ionii K^+, Rb^+, cu razele 1,33, respectiv 1,48Å; astfel, TlOH este o bază tare, uşor solubilă, care se carbonizează uşor la aer şi atacă sticla ca şi MOH. Prin încălzire la aer formează un superoxid TlO_2, iar carbonatul, azotatul, sulfatul, fosfatul şi percloratul, alaunii şi cianura Tl(I) sînt izomorfi cu compuşii analogi ai K^+ şi Rb^+. Se cunosc polisulfuri Tl_2S_5, poliioduri TlI_3 şi azide, TiN_3, neexplozive ca şi cele alcaline. Sărurile Tl(I) cu acizii slabi, au în soluţie apoasă o reacţie alcalină din cauza hidrolizei, în timp ce sărurile Tl^{3+} o reacţie acidă.

Ionul Tl^+ se aseamănă în *unele privinţe* şi *cu ionul* Ag^+ (1,23Å) şi Pb^{2+} (1,20Å) prin comportarea analoagă a halogenurilor de tipul TiX, insolubile, colorate, cu aspect brînzos, fotosensibile (TlF *pt* 327°C, *pf* = 655°C, este solubilă ca şi AgF), a sulfurii Tl_2S (*pt* 443°C), neagră, a cromatului şi bicromatului Tl_2CrO_4, $Tl_2Cr_2O_7$ galben, respectiv portocaliu roşcat. TlCl este insolubilă în amoniac (deosebire de AgCl).

22.4. STANIUL, $5s^25p^2$

22.4.1. PREPARARE ŞI PROPRIETĂŢI

1. *Obţinerea staniului* din casiterită prin reducere cu carbon, este indicată în figura 22.8, iar unele proprietăţi şi formele alotropice, în tabelul 22.3 şi figura 22.9.

Unele proprietăți ale metalelor reprezentative de tip p^2

Proprietate	Ge	Sn	Pb
Configurație electronică	$4s^24p^2$	$5s^25p^2$	$6s^26p^2$
Masă atomică	72,59	118,69	207,19
Densitate, g/cm³	5,35	7,31	11,34
pt, °C	958	231,8	327,5
pf, °C	2700	2362	1756
Rază metalică, Å	1,22	1,40	1,54
Rază ionică, M^{2+}, Å		1,63	1,21
Potențiale normale, E_0V		0,14	0,126
Potențial de ionizare I II e V,	7,88	7,33	7,42
	15,93	14,63	15,03
Electronegativitate (Pauling)	1,8	1,8	1,8
Afinitate față de hidrogen	→ Scade →		
Afinitate față de oxigen	→ Crește →		

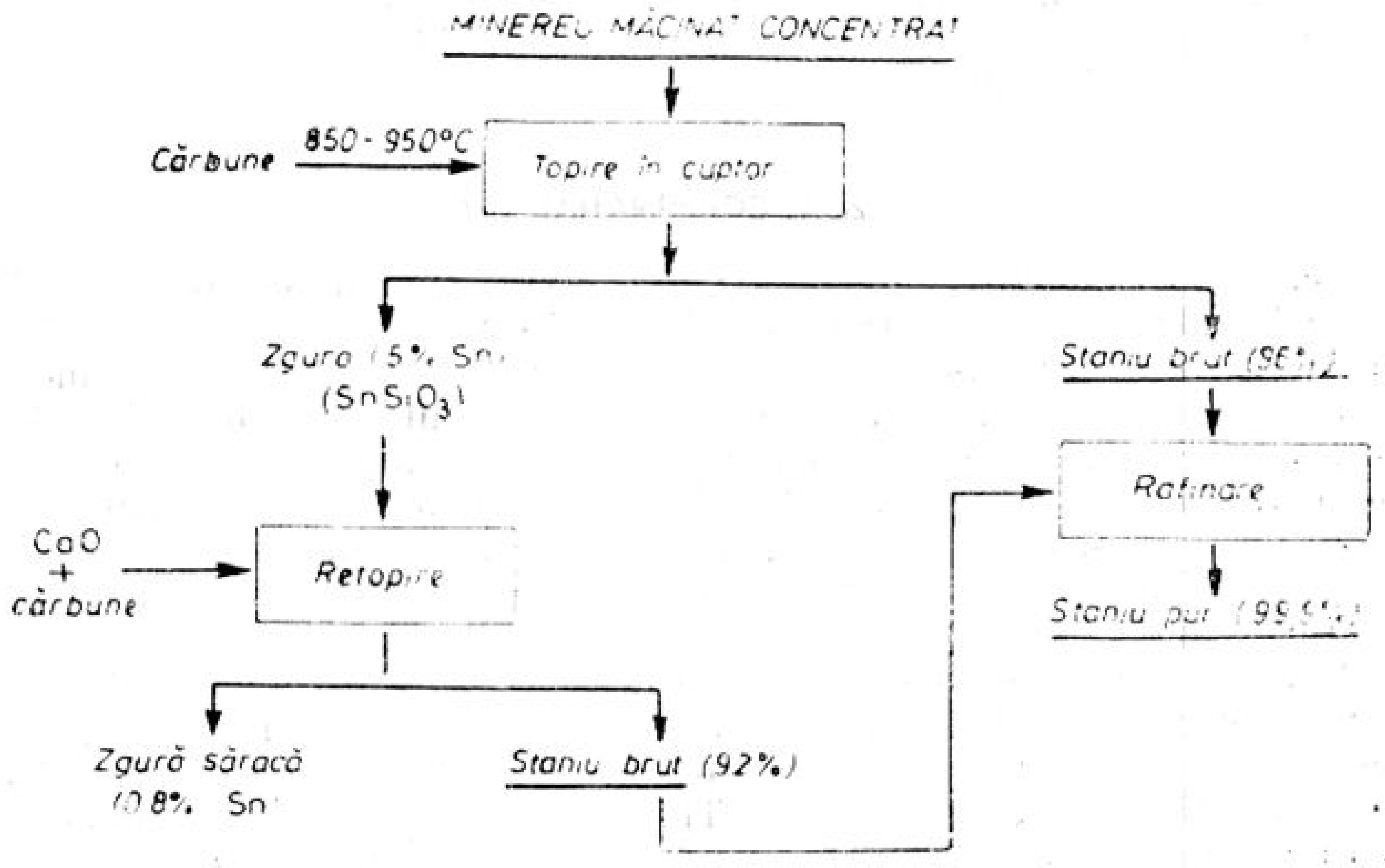


Fig. 22.8. Schema obținerii staniului din casiterită.

Staniul cenușiu α-Sn	$\xrightleftharpoons{13,2°C}$	Staniul alb β-Sn	$\xrightleftharpoons{161°C}$	γ-Sn	$\xrightleftharpoons{231,8°C}$	Sn lichid
(cubic, diamant)		(tetragonal)		(rombic)		
$d = 5,75$		$d = 7,31$		$d = 6,6$		

Fig. 22.9. Stări alotropice ale staniului.

2. Staniul este foarte stabil la temperatura obişnuită, *tablă albă* (cositorire) şi are un potenţial normal slab negativ, $E_0 = 0{,}14V$.

Din această cauză, se dizolvă greu în acid clorhidric diluat la rece, uşor în HCl concentrat, cu degajare de hidrogen. Se dizolvă uşor şi în acizi oxidanţi concentraţi, cu formare de săruri ale staniului (IV). Cu H_2SO_4 concentrat formează:

$$Sn + 4H_2SO_4 \rightarrow Sn(SO_4)_2 + 2SO_2 + 4H_2O$$

iar cu HNO_3, azotat de staniu (IV), care hidrolizează total, formînd ca produs final, *acidul metastanic*, insolubil în HNO_3:

$$3Sn + 16HNO_3 \rightarrow 3Sn(NO_3)_4 + 4NO + 8H_2O$$

$$3Sn(NO_3)_4 + 9H_2O \rightarrow 3H_2SnO_3 + 12HNO_3$$

Acidul azotic diluat oxidează staniul la azotat de staniu (II), el reducîndu-se la NO; iar cu HNO_3 foarte diluat, reducerea se face pînă la azotatul de amoniu, conform ecuaţiei:

$$4Sn + 10HNO_3 \rightarrow 4Sn(NO_3)_2 + 3H_2O + NH_4NO_3$$

Staniul se dizolvă şi în hidroxizi alcalini, la fierbere, formînd hidroxostaniţi (II) şi hidrogen:

$$Sn + 2NaOH + 4H_2O = Na_2[Sn(OH)_4] + 2H_2$$

22.4.2. COMBINAŢIILE STANIULUI

1. *Staniul* cu *configuraţia electronică exterioară* $5s^2\ 5p^2$, poate funcţiona cu numere de oxidare +2 şi +4. În combinaţiile Sn(II), asemănătoare cu ale Ge(II) întîlnim atît cationul Sn^{2+} (NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, X^- etc), anionii $Sn(OH)_3^-$, $Sn(OH)_4^{2-}$, SnX_3^-, SnX_4^{2-} şi SnX_6^{4-}, la a căror formare participă orbitalii 5*p* şi 5*d* ca acceptori de electroni, cît şi compuşi covalenţi formaţi prin participarea celor 2 orbitali 5*p*.

Compuşii Sn(II) sînt *incolori* ($SnBr_2$ galbenă, SnI_2 roşie, SnS brună), solubili în apă, exceptînd SnS, $SnSO_4$, sărurile bazice. Sărurile solubile au un caracter puternic reducător, mai mare în mediu alcalin decît în mediu acid, stabilitate redusă şi tendinţă mare de hidroliză.

Reduce în mediu acid ionii metalelor cu potenţiale pozitive la metalele respective şi agenţii oxidanţi la *NO* inferioare.

$$5Na_2[Sn(OH)_4] + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow 5Na_2[Sn(OH)_6] + K_2SO_4 + 2MnSO_4$$

Oxidarea soluţiilor apoase de Sn^{2+} se face treptat chiar sub influenţa oxigenului din aer, din care cauză păstrarea acestor soluţii se face în prezenţa unor cantităţi mici de Sn metalic.

$$2SnCl_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Sn(OH)_2Cl_2$$

Sn(II) formează săruri normale şi bazice, compuşi complecşi, organometalici, cît şi compuşi în care el este acceptor de electroni.

2. *Oxidul de staniu (II)*, SnO, se întîlneşte sub o formă stabilă, alb-albăstruie, cu o reţea stratificată, sau o formă metastabilă, roşie; are caracter bazic şi o comportare normală.

3. *Hidroxidul de staniu (II)*, $Sn(OH)_2$, are un caracter amfoter, se dizolvă în hidroxizi alcalini formînd hidroxostanaţii (II), $[Sn(OH)_3]^-$,

$[Sn(OH)_4]^{2-}$ și $[Sn(OH)_6]^{4-}$. În soluție hidroxostanații (II) suferă o reacție de disproporționare și reduc hidroxizii metalelor grele la metalele respective:

$$Na_2[Sn(OH)_4] + Na_2[Sn(OH)_4] \rightarrow Na_2[Sn(OH)_6] + Sn + 2NaOH$$

$$3Na_2[Sn(OH)_4] + 2Bi(OH)_3 \rightarrow 3Na_2[Sn(OH)_6] + 2Bi$$

4. *Halogenurile Sn(II)*, sînt de tipul SnX_2; hidrolizează ușor și formează halogenuri bazice, $Sn(OH)X$; Au *pt* și *pf* scăzute, iar caracterul ionic al legăturii $Sn-X$ scade de la SnF_2, la SnJ_2. În stare de vapori sînt covalente, exceptînd SnF_2, cu hidridizare sp^2 cu o pereche de electroni neparticipanți, cu $\angle XSnX = 95°$ și $d(Sn-Cl) = 2{,}42 Å$. Cu molecule donoare de electroni formează aducți, iar cu halogenurile metalelor alcaline, halogenocomplecși de tipul:

$$[SnX_3]^-, [SnX_4]^{2-}, [Sn_2X_5]^-, [Sn_3Cl_7]^- \ (X = F, Cl, Br).$$

5. *Combinațiile Sn (IV)* se întîlnesc atît sub formă de cation Sn^{4+}, cît mai ales sub formă de complecși anionici $[Sn(OH)_6]^{2-}$, $[SnX_6]^{2-}$. Ionul Sn^{4+} este incolor, stabil, fără caracter oxidant (deosebire de Pb(IV), hidrolizează mai ușor decît Sn(II) și are o tendință mai mare de a forma complecși stabili, cu $NC = 6$.

6. *Oxidul de staniu (IV)* SnO_2, (casiterita) cristalizează în sistemul tetragonal, este incolor, insolubil în apă, acizi diluați și hidroxizi alcalini. Se dizolvă în acizi concentrați și prin topire cu hidroxizi alcalini, formează hidroxostanați (IV), $Na_2[Sn(OH)_6]$.

7. *Tetrahalogenurile Sn(IV)* SnX_4, sînt compuși covalenți (sp^3), exceptînd SnF_4(*pt* 709°C), a căror stabilitate scade de la SnF_4 la SnI_4. Formează cu liganzii care conțin ca atom donori N, P, S, aducți, proprietate care scade cu creșterea lui Z a halogenului. Fluorura de staniu (IV) formează hexafluorostanați, de tipul $M_2[SnF_6]$, izomorfi cu fluorosilicații și fluorotitanații și chiar octofluorostanații, ca$(NH_4)_4[SnF_8]$.

8. *Clorura de staniu (IV)*, $SnCl_4$, este un lichid incolor, cu $d = 2,4$, *pf* 114°C și *pt* —35°C, solubil în solvenți organici, care fumegă la aer. Hidrolizează ușor ca și $SiCl_4$(17.7.2) și formează $Sn(OH)_4$; reacția este reversibilă și nu totală ca la $SiCl_4$. Cu HCl formează $H_2[SnCl_6]$, acid tare, nestabil, a cărui sare de amoniu, $(NH_4)_2[SnCl_6]$, (*sarea* P i n k), se întrebuințează, alături de $SnCl_4$, ca mordant.

9. *Sulfura de staniu (IV)*, SnS_2, obținută pe cale uscată se prezintă sub formă de foițe galbene aurii, insolubile în HCl și HNO_3, *bronz de staniu (aurum mozaicum)*, spre deosebire de aceea obținută pe cale umedă, solubilă. Se dizolvă în sulfuri alcaline și de amoniu, formînd tiostanații respectivi $[SnS_3]^{2-}$ sau $[SnS_4]^{4-}$, cît și în hidroxizi alcalini și formează un amestec de hidroxo și tiostanați:

$$3SnS_2 + 6OH^- \rightarrow 2[SnS_3]^{2-} + [Sn(OH)_6]^{2-}$$

Soluțiile de tiostanați precipită SnS_2, prin acidulare.

10. *Acidul stanic și stanații*. Sărurile staniului (IV) formează, la tratare cu hidroxizi alcalini sau de amoniu, un precipitat alb, gelatinos de hidroxizi de staniu (IV) sau *acid α* sau *a-stanic*, H_4SnO_4, solubil în exces de reactiv, formînd *hexahidroxostanații* sau *stanații*, $[Sn(OH)_6]^{-2}$, care derivă de la *acidul hexahidroxostanic* $H_2[Sn(OH)_6]$.

Hexahidroxostanaţii sînt izomorfi cu hexahidroxoplatinaţii (IV) $M^I[Pt(OH)_6]$. Cei ai metalelor alcaline sînt frumos cristalizaţi şi solubili în apă, cei de calciu, plumb etc. sînt insolubili.

Acidul *a-stanic*, proaspăt precipitat, se dizolvă şi în HCl, formînd *acidul hexaclorostanic*, $H_2[SnCl_6]$. Prin acidularea soluţiilor stanaţilor (IV) alcalini se obţin nişte precipitate cu caracter de gel, cu o compoziţie aproximativă, $H_2[Sn(OH)_6]$, care prin uscare la aer pierd 2 molecule de apă şi au compoziţia acidului *a-stanic*, H_4SnO_4, care este amorf.

Acidul *a*-stanic prin deshidratare cu H_2SO_4 sau chiar prin şedere mai îndelungată, mai ales la cald, pierde o moleculă de apă şi se transformă în *acid* β sau *b-stanic*, sau *metastanic*, H_2SnO_3, pulbere albă, amorfă.

Spre deosebire de acidul *a*-stanic, este foarte puţin solubil în HCl şi NaOH; prin topire cu hidroxid de sodiu se solubilizează, trecînd în stanatul de sodiu. Acidul *a*-stanic se comportă deci ca şi acidul ortosilicic, formînd prin polimerizarea a *n* molecule simple şi eliminare a *n* molecule de apă, macromolecule de acid metastanic, iar în fază finală SnO_2:

$$nSn(OH)_4 \rightarrow (H_2SnO_3)_n + nH_2O; \quad (H_2SnO_3)_n \rightarrow nSnO_2 + nH_2O$$

22.5. PLUMBUL, $6s^26p^2$

22.5.1. PROPRIETĂŢI

Plumbul este un metal cenuşiu-albăstrui, moale, cu *pt* scăzut, 327,5°C, Plumbul, cu $E_0 = 0{,}126$ V (tabelul 22.3), se dizolvă în HCl şi H_2SO_4 conc., cu formare de $H_2[PbCl_4]$, respectiv, $Pb(SO_4H)_2$, în HNO_3 şi acizi organici slabi, în prezenţa oxigenului din aer, în ape carbogazoase, cu formare de $Pb(CO_3H)_2$, solubil, şi în hidroxizi alcalini, cu formare de plumbiţi (II), $Na_2[Pb(OH)_4]$.

22.5.2. COMBINAŢIILE Pb (II)

Atomul de *plumb* cu *configuraţia electronică exterioară* $6s^2\ 6p^2$, formează compuşi cu *NO* +2 şi +4 şi se comportă asemănător staniului.

În combinaţiile plumbului (II) el se întîlneşte la fel ca şi staniul (II) atît sub formă de cation Pb^{2+}, cît şi sub formă de hidroxi anioni, $[Pb(OH)_3]^-$ şi $[Pb(OH)_4]^{2-}$. Spre deosebire de ionul Sn^{2+}, reducător puternic şi cu stabilitate mică, ionul Pb^{2+} nu are practic caracter reducător şi este stabil. Ionul Pb^{2+} are o tendinţă însemnată de a polariza şi de a se polariza, din care cauză formează combinaţii greu solubile şi colorate, deşi ionul Pb^{2+} este incolor, combinaţii complexe cu indicele de coordinaţie 4 sau 6 şi hidrolizează, formînd săruri bazice, greu solubile, analoage Hg^{2+} care conţin 1; 2; 4 molecule de PbO asociate cu *n* molecule de sare neutră; uşor solubile sînt azotatul şi acetatul.

Ionul Pb^{2+} se aseamănă şi cu ionii metalelor alcalino-pămîntoase. Astfel, $PbSO_4$ şi $PbCrO_4$ sînt izomorfe cu $BaSO_4$ şi $BaCrO_4$, iar $PbCO_3$ este izomorf cu $BaCO_3$ (w i t e r i t a) şi $CaCO_3$ (a r a g o n i t a) şi puţin solubile.

În soluţie apoasă ionul Pb^{2+} este parţial hidrolizat:

$$Pb^{2+} + H_2O \rightarrow Pb(OH)^+ + H^+.$$

Pb(II) formează și alchil și aril derivați, compuși covalenți de tipul PbR_2, colorați, nestabili, ușor oxidabili în aer și alchilmercaptani ca $Pb(SC_2H_5)_2$ (*pt* 150°C), $Pb(SC_4H_9)_2$ (*pt* 80°C).

2. *Oxidul de plumb* (II), PbO, este o pulbere galben-roșcată, care se cunoaște sub *două modificații:* una *roșie*, cu $d = 9{,}27$, care cristalizează în sistemul tetragonal *(litargă)* și una *galbenă*, cu $d = 8{,}7$, cristalizată în sistemul rombic *(masicot)*, cu punct de transformare 884°C. Este greu solubil în apă (1 :7000) și are caracter amfoter, predominînd caracterul bazic. Se dizolvă în hidroxizi alcalini concentrați, formînd hidroxoplumbați (II) sau plumbiții, de tipul, $M^I[Pb(OH)_3]$ și $M^I_2[Pb(OH)_4]$.

3. *Hidroxidul de plumb* (II), $Pb(OH)_2$ este un *precipitat alb*, greu solubil în apă, cu caracter *amfoter*, $K_b = 2 \cdot 10^{-8}$ și $K_a = 1 \cdot 10^{-12}$, mai puțin accentuat comparativ cu $Sn(OH)_2$; are o comportare normală.

4. *Halogenurile plumbului (II)*, PbX_2 sînt substanțe solide, incolore, exceptînd PbI_2, galbenă, cu *pt* scăzute, exceptînd PbF_2, 885°C. Sînt insolubile în apă rece, mai solubile la cald, de unde, prin răcire, se separă sub formă de ace frumos cristalizate. Sînt solubile în exces de hidroxizi sau soluții concentrate de halogenuri alcaline, cînd formează tetrahalogenoplumbiți (II), $M^I_2[PbX_4]$, stabili numai în exces mare de halogenuri alcaline. Stabilitatea lor crește cu Z; $[PbI_4]^{2-}$, ($K_{inst} = 6 \cdot 10^{-7}$) este ușor descompus de către apă, care se colorează în galben (PbI_2). Cristalele galbene de PbJ_2 prin încălzire devin roșii cărămizii, iar prin răcire culoarea revine.

Se cunosc și halogenuri mixte PbFCl și PbFBr, insolubile, cu structură PbOCl cît și oxocloruri ca Pb_2OX_2, $Pb_3O_2X_2$, $Pb_4O_3X_2$.

5. *Sulfatul și carbonatul de plumb (II)*, $PbSO_4$, $PbCO_3$, izomorfi cu $BaSO_4$ și $BaCO_3$, cît și sulfații și carbonații bazici $PbSO_4 \cdot PbO \cdot H_2O$, utilizat ca stabilizator al clorurii de polivinil și $PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$, $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$, utilizat ca pigment alb în pictură, sînt substanțe incolore și insolubile în apă; au o comportare normală.

6. *Sulfura de plumb (II)*, PbS, formează minereul galena; este insolubilă în apă și acizi diluați, exceptînd HNO_3.

7. *Azotatul și acetatul de plumb (II)* $Pb(NO_3)_2$, $Pb(CH_3CO_2)_2 \cdot 3H_2O$, sînt ușor solubili în apă și au comportări normale.

22.5.3. COMBINAȚIILE Pb (IV)

Combinațiile Pb(IV) sînt de obicei covalente, cu structură macromoleculară (PbO_2, PbS_2, Pb_3O_4), cu hibridizare sp^3(PbH_4, PbX_4, PbR_3X, PbR_2X_2, PbR_4, Pb_2R_6), hibridizare octaedrică, sp^3d^2, $[Pb(OH)_6]^{2-}$, $[PbX_6]^{2-}$ sau dodecaedrică, sp^3d^4, $[PbF_8]^{4-}$, $(C_6H_5)_2PbX_2 \cdot 4Py(NH_3)$.

Ionul Pb^{4+} nu poate exista în soluție apoasă, este nestabil și are un caracter oxidant.

1. *Oxidul de plumb (IV) sau dioxidul de plumb, PbO_2*. Este o pulbere brun-închis, insolubilă în apă, $d = 9{,}37$, care se obține prin oxidarea chimică (Cl_2, H_2O_2, etc) sau electrochimică (anodică) a sărurilor solubile ale Pb(II). Are o rețea cristalină asemănătoare cu aceea a SnO_2, MnO_2, și un *caracter amfoter*, predominînd însă caracterul acid. Topit cu oxizi sau hidroxizi bazici, formează săruri, numite *plumbați (IV)*, de tipul $M^I_4PbO_4$.

Oxidul de plumb (IV) are un caracter *puternic oxidant* ($PbO_2 \rightarrow Pb^{2+}$), $E_0 = 1{,}46V$. Oxidează în mediu acid agenții reducători la *NO* superioare, Mn^{2+}, Cr^{3+} la Mn(VII), Cr(VI). Încălzit se descompune în Pb_3O_4 și O_2.

2. *Miniul*, Pb_3O_4, este o pulbere roșie, insolubilă în apă; se obține prin încălzirea la 500°C a PbO în curent de aer. Poate fi considerat *tetraoxoplumbat* (IV) *de plumb* (II), $Pb_2[PbO_4]$; la tratare miniului cu HNO_3, formează:

$$Pb_3O_4 + 4HNO_3 \rightarrow 2Pb(NO_3)_2 + PbO_2 + 2H_2O$$

3. *Halogenurile Pb(IV)*. Sînt de tipul PbX_4 (X = F — Cl) PbF_4(*pt* 600°C), este o substanță cristalină, incoloră, cu *caracter ionic predominant*, iar $PbCl_4$ un lichid uleios, de culoare galbenă, nestabil, cu *caracter covalent*. Se descompune chiar la temperatura camerei, în $PbCl_2$ și clor. În aer fumegă din cauza hidrolizei, formînd ca produs final, PbO_2 și HCl. Tetraclorura de plumb formează cu halogenurile alcaline, *hexacloroplumbații (IV)*, $[PbCl_6]^{2-}$, mult mai stabili, izomorfi cu compușii formați de clorurile Sn(IV) și Pt(IV) cu halogenurile alcaline. Se cunosc și *hexabromo-* și *hexaiodoplumbații* (IV) de tipul $M^I_2[PbX_6]$ deși, tetrahalogenurile respective nu au fost izolate în stare liberă.

4. *Combinații plumb-organice*. Se cunosc și derivați alchilici și arilici ai Pb(IV) de natură covalentă, *monoplumbici* ca *tetraetilplumbul*, $Pb(C_2H_5)_4$, lichid volatil, nehidrolizabil și neoxidant, folosit din cauza proprietății pe care o conferă benzinei de a deveni nedetonantă, halogenuri de alchil sau aril plumb; PbR_3X, PbR_2X_2 sau *diplumbici*, $Pb_2(C_2H_5)_5$.

23

METALELE TRANZIȚIONALE

23.1. DEFINIȚIE ȘI CONFIGURAȚIE ELECTRONICĂ

1. Sub denumirea de *metale tranziționale* sînt cuprinse toate elementele chimice ai căror atomi sau ioni au *OA d* sau *f* parțial ocupați cu electroni; ele au *caracter metalic* și formează *grupele secundare ale sistemului periodic*. Din cele 105 elemente cunoscute, 60 sînt metale tranziționale.

În sistemul periodic sînt așezate între grupele II și III, și cuprind grupele secundare (subgrupele) III, *b*—VIII,*b*, I*b* și II,*b*,.

Elementele din subgrupa II, *b*(Zn, Cd, Hg) cu *OA d* complet ocupați cu electroni în stare atomică (d^{10}) și cu *NO* constant +2 în combinații, conform definiției date, nu se încadrează în blocul metalelor tranziționale. Deoarece ele se aseamănă în multe privințe (mai ales prin capacitatea lor de a forma complecși) cu metalele tranziționale, le tratăm împreună, cu atît mai mult cu cît ionii lor (Zn^{2+}, Cd^{2+} și Hg^{2+}) au aceași configurație electronică (d^{10}) cu ionii Cu^+, Ag^+ și Au^+ din grupa I, *b*.

2. În funcție de configurația lor electronică, metalele tranziționale se impart în *metale tranziționale de tip d și de tip f*, după cum electronii lor distinctivi ocupă *OA d* sau *f*.

Metalele tranziţionale de tip d au configuraţia electronică generală: $(n-1)d^x ns^2$ sau $(n-1)d^{x+1}ns^1$ sau $(n-1)d^{x+2}ns^0$, unde $x+2$ formează numărul grupei. Ele sînt dispuse în *patru serii, de cîte 10 elemente*, în perioada 4, 5, 6 şi 7. Prima serie, $_{21}Sc - _{30}Zn$, completează cu electroni *OA* *3d* şi se găsesc în perioada a 4-a. A doua serie, $_{39}Y - _{48}Cd$, completează *OA 4d* şi se găsesc în perioada a 5-a. Seria treia, $_{57}La - _{80}Hg$, completează *OA 5d* şi se găsesc în perioada a 6-a, iar cea de a patra serie, $_{89}Ac$ — 112, completează *OA* *6d* şi sînt aşezate în perioada a 7-a. Această serie este incompletă şi sînt cunoscute numai elementele cu $Z = 89$, 104 şi 105, dintre care numai actiniul, $Z = 89$, este un element natural cu caracter radioactiv.

Metalele tranziţionale de tip f, cu configuraţia electronică generală:

$$(n-2)f^{2-14}(n-1)d^{0-1}ns^2$$

formează *două serii*, fiecare *cu cîte 14 elemente*; prima serie *lantanidele* ($n = 6$) sînt aşezate în sistemul periodic în grupa III,*b*, perioada a 6-a, iar cea de-a doua serie, *actinidele*, în grupa III,*b*, perioada a 7-a. Toate actinidele sînt radioactive.

Configuraţia electronică a metalelor tranziţionale este redată în tabelele 23.1 şi 23.2.

Deoarece energiile relative ale *OA* pentru atomii neutri (fig. 23.1) scad, în funcţie de tipul orbitalilor, odată cu creşterea lui *Z*, *OA d* şi *f* se intercalează cu curbele de variaţie a energiei *OA s* şi *p*. Aşa, de exemplu, energia *OA* *4d* este inferioară *OA* *5s* şi *5p* la elementele cu $Z < 20$, devine apoi mai mare decît a acestora, pentru a scădea din nou sub valoarea energiei *OA* *5s* şi *5p* la elementele cu $Z > 40$. Electronii *3d*, *4d*, *5d* şi *6d*, deşi au nivele energetice apropiate de cele ale electronilor de pe *OA* *4s*, *5s*, *6s* şi *7s*, nu participă la reacţii, decît după ce reacţionează electronii exteriori din *OA s* ale stratului exterior.

Tabelul 23.1

Configuraţia electronică a metalelor tranziţionale de tip d

OA	Număr de electroni									
	III, b	IV, b	V,*b*	VI,*b*	VII,*b*	VIII,*b*	IX, *b*	X,*b*	I,*b*	II,*b*
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
3d	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10
4s	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
4d	1	2	4	5	6	7	8	10	10	10
5s	2	2	1	1	1	1	1	0	1	2
	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
5d	1	2	3	4	5	6	7	9	10	10
6s	2	2	2	2	2	2	2	2	1	2
	Ac	Ku	Hn	Elementele Hf-Hg şi Ku au *OA 4f*, respectiv *5f* complet ocupaţi						
6d	1	2	3							
7s	2	2	2							

Tabelul 23.2.

Configurația electronică a metalelor tranziționale de tip f

OA	Lantanide													
	Ce	Pr	Nb	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
4*f*	1	3	4	5	6	7	7	9	10	11	12	13	14	14
5*d*	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1
6*s*	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
OA	*Actinide*													
	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw
5*f*	0	2	3	5	6	7	7	8	10	11	12	13	14	14
6*d*	2	1	1	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0
7*s*	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

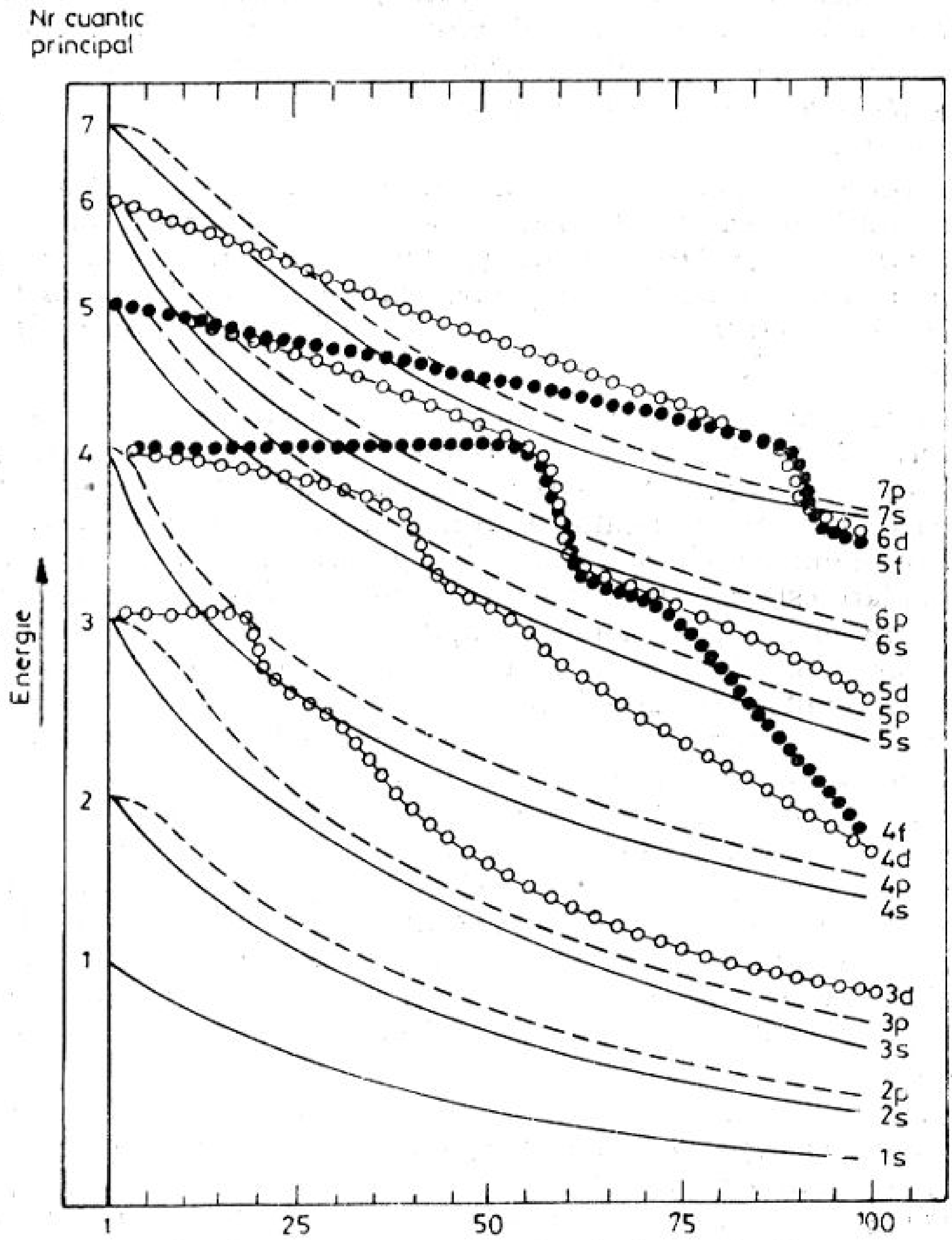


Fig. 23.1. Variația energiei *OA*, în funcție de *Z*.

Cele mai stabile configurații electronice ale metalelor tranziționale sînt cele cu *OA d*, respectiv *f*, complet sau pe jumătate ocupați cu electroni, adică cele cu configurația d^{10} și d^5, respectiv f^{14} și f^7. Aceste stări mai stabile, ca și atracția între nuclee și electroni, gradul de ecranare al unui electron de către ceilalți, repulsiile interelectronice și forțele de schimb, explică unele anomali în legătură cu configurația electronică a acestor elemente, mai numeroase la metalele tranziționale *d* din seria a doua (4*d*).

23.2. CARACTERIZARE GENERALĂ

1. *Caracterul metalic.* Metalele tranziționale prezintă *proprietăți fizice și mecanice caracteristice metalelor* (19.2; 19.4). În stare compactă sînt albe-argintii sau cenușii, iar fin divizate sînt colorate în negru sau cenușiu închis; cuprul este roșu-cărămiziu, iar aurul, galben, din cauza fenomenului de reflexie selectivă a luminii. Sînt *opace* și prezintă *luciu metalic* caracteristic. Au *pt* și *pf ridicate, raze atomice mici, duritate mare* prezentînd în perioade și în grupe un maxim, de obicei, la grupa VI,*b*.

Conductibilitatea lor electrică și termică este ridicată cu valori maxime la Ag, Au, Cu.

Caracterul electropozitiv este inferior metalelor reprezentative și formează, în stările obișnuite de oxidare cationi monoatomici (uneori și oxicationi). *Stările de oxidare negative* și *starea de oxidare zero*, se întîlnesc mai rar, numai în combinații complexe. Caracterul lor electropozitiv scade în grupă cu *Z*; electronegativitatea lor este în jur de 1,7, exceptînd metalele platinice, Au, Ag.

2. *Numere (stări) de oxidare.* Metalele tranziționale de tip *d* prezintă o mare *variabilitate a stărilor de oxidare* la care participă electronii din *OA ns* și $(n-1)d$ necuplați, deoarece energia necesară îndepărtării succesive a electronilor este apropiată ca ordin de mărime de energia care rezultă din formarea unui număr mai mare de legături. În general numărul stărilor de oxidare este mic la primele elemente ale fiecărei serii, crește apoi mai mult sau mai puțin regulat, atingînd un maxim spre centrul seriei, după care descrește la ultimele elemente ale seriei. Metalele tranziționale ating cele mai înalte stări de oxidare în fluoruri și oxizi. Cele mai numeroase variații ale *NO* se întîlnesc la Mn de la (—III) la (VII), iar cele mai reduse la Sc(III) și Zn(II); de obicei stările de oxidare ale compușilor metalelor tranziționale diferă printr-o unitate (tabelele 23.3; 23.4)

Metalele tranziționale din subgrupa I, *b* (Cu, Ag, Au) sînt singurele care formează compuși cu *NO* +2 și +3, superioare numărului grupei, datorită tranziției unui electron din *OA ns* în *OA*$(n-1)d$, în vederea completării acesteia, cînd *OA d* se stabilizează, scade energia lor, odată cu scăderea stabilității *OA s*, energiile *OA ns* și $(n-1)d$ devenind aproximativ egale, ceea ce permite cedarea a 1 sau 2 electroni din *OA*$(n-1)d$, cu formarea ionilor +2 sau +3.

NO constant +3 al Sc, Y, La, cu configurația $(n-1)d^1ns^2$ se explică prin faptul că energia necesară îndepărtării celor 3 electroni de valență nu este așa de mare ca cea necesară îndepărtării a 2 electroni, ea fiind suplinită de energia de hidratare ridicată a ionului M^{3+} sau de energia sa de rețea.

Tabelul **23.3**

Numerele de oxidare ale metalelor tranziţionale de tip d

Seria	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
d^0	3	4	5	6(*ox*)	7(*ox*)				
d^1		3(*r*)	4	(5)(*d*)	(6)(*d*)				
d^2		(2)(*r*)	3(*r*)	(4)(*d*)	(5)(*d*)	(6)(*ox*)			
d^3			(2)(*r*)	3	4(*ox*)	5(*ox*)			
d^4		(0)	(1)	2(*r*)	(3)(*ox*)	(4)(*ox*)			
$3d\ d^5$		(−1)	(0)	(1)	2	3	(4)(*ox*)		
d^6			(−1)	(0)	(1)	2	3	(4) ?	
d^7				(−1)	0	—	2	(3)(*ox*)	
d^8				(−2)	(−1)	0	—	2	(3)(*ox*)
d^9							0	—	2
d^{10}								0	1
	Y	**Zr**	**Nb**	**Mo**	**Tc**	**Ru**	**Rh**	**Pd**	**Ag**
d^0	3	4	5	6	7	8(*ox*)			
d^1		(3)(*r*)	(4)(*d*)	5	6	(7)(*d*)			
d^2		(2)(*r*)	3(*r*)	4	(5)(*d*)	6			
d^3			(2)(*r*)	3	4	(5)	(6)(*ox*)		
d^4				(2)	?	4			
$4d\ d^5$					?	3	4		
d^6				0			3	4	
d^7					0		2	3 ?	
d^8						0	(1) ?	2	(3)(*ox*)
d^9							0	(1) ?	2(*ox*)
d^{10}								0	1
	La	**Hf**	**Tc**	**W**	**Re**	**Os**	**Ir**	**Pt**	**Au**
d^0	3	4	5	6	7	8(*ox*)			
d^1	—	(3)(*r*)	(4)(*d*)	5	6	(7)			
d^2		(2)(*r*)	3(*r*)	4	(5)	6			
d^3			(2)	(3)	4	(5)	(6)(*ox*)		
d^4				(2)	3	4	(5)(*ox*)	6(*ox*)	
$5d\ d^5$					(2)	3	4	5(*ox*)	
d^6				0		(2)	3	4	
d^7					0	(1) ?	(2) ?	3 ?	
d^8						0	—	2	3
d^9							0		
d^{10}								0	1

ox = Oxidant ; *r* = reducător, nestabil ; *d* = disproporţionare

În serii, tendinţa de a forma compuşi cu *NO* inferioare şi stabilitatea acestora, scade de la **3*d*** la **4*d*** şi **5*d***, iar cea de a forma compuşi cu *NO* superioare şi stabilitatea acestora, cresc în acelaşi sens.

Ionii metalelor tranziţionale, cu excepţia Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, Ti^{4+}, cu configuraţie de octet, a Cu^+, Ag^+, Au^+, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} cu configuraţie de 18 electroni, au o configuraţie electronică incompletă $(n-1)d^{1-9}$, sînt de obicei coloraţi şi paramagnetici (tabelul 24.6)

3. *Stabilitatea compuşilor metalelor tranziţionale* este, în general, ***inferioară compuşilor analogi ai metalelor reprezentative.*** Spre deosebire de grupele principale, unde stabilitatea compuşilor cu *NO* maxim scade în

Tabelul 23.4

Numerele de oxidare a unor compuși binari ai metalelor tranziționale de tip d

—	IV	V	VI	VII	VIII			I	II
	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
F	3,4	3,4,5	2,3,4,5(6)	2,3	2,3	2,3	2	2	2
Cl	2,3,4	2,3,4	2,3	2	2,3	2	2	1,2	2
Br	2,3,4	2,3,4	2,3	2	2,3	2,2	2	1,2	2
I	2,3,4	2,3	2,3	2	2	2	2	1	2
O	2,3,4	2,3,4,5	2,3 6	2,3,4,7	2,3	2,3	2,3,4	1,2	2
	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
F	4	5	3,4,5,6	6	3,5,6	3,6	2,3	1,2	2
Cl	2,3,4	3,4,5	4, 6	4 6	3,4	3	2	1	2
Pr	4 2	5	2,3,4	—	—	—	2	1	2
I	4	3,4,5	2,3,4	— 1	— 1	—	2	1	2
O	4 2	5,5	3,4,5,6	4 6,7	4,8	3,4	2,3,4	1 3	2
	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
F	4	5	4 6	4,5,6,7	4,5,6	4,6	4,6	3	1,2
Cl	3,4	2,3,4,5	2,4,5,6	3,5,6	2,3,4	1,2,3,4	1,2,3,4	1,3	1,2
Br	4	3 5	2,4,5,6	3,4,5,6	3	1,2,3	2,3,4	1,3	1,2
I	4	4,5	2,4	3,4	4	1,2,3	2,3,4	1,3	1,2
O	4	4,5	4,5,6	3,4,6,7	4 8	2,3,4,6	3,4,6	1,3	1,2

grupe cu creșterea lui Z, în subgrupe ea crește cu Z. Astfel, în grupa a V-a, Nb(V) și Ta(V) au o stabilitate superioară și un caracter oxidant inferior V(V); în mod analog în subgrupa VI, *b*, molibdații și wolframații formează minereurile caracteristice Mo și W, în timp ce Cr(VI) are un caracter puternic oxidant. În subgrupa VII, *b*, Mn_2O_7 se descompune la O°C în timp ce Tc_2O_7 și Re_2O_7 au *pt* 119,5°, respectiv 220°C.

În perioade stabilitatea compușilor cu numere de oxidare maxime scade cu Z de la Ti(IV) la Mn(VII). În cele trei serii ale metalelor tranziționale stabilitatea compușilor cu starea maximă de oxidare crește în ordinea $3d \ll 4d < 5d$. Stabilitatea ionilor metalelor tranziționale în funcție de numărul electronilor d se poate urmări în tabelul 23.5.

4. *Formare de combinații complexe.* Metalele tranziționale prezintă o *tendință de a forma combinații complexe* cu molecule sau ioni anorganici, amine, olefine, hidrocarburi aromatice; ea este mai mare la cele cu configurația d^6, d^8 și d^{10} comparativ cu cele cu d^7 sau d^9. În unele din ele metalul are *NO* zero sau negative.

5. *Formare de compuși cu legături metal-metal (compuși cluster).* Metalele tranziționale din seria $4d$ și $5d$, în special, prezintă o tendință accentuată de a forma compuși cu legături metal-metal între:

— atomii aceluiași metal în carbonilii polinucleari $M_2(CO)_{10}$(M = Mn, Tc, Re), $Fe_3(CO)_{12}$, $[Ru(CO)_4]_3$, $[Co(CO)_4]_2$ etc. (10.7) sau în *compușii cluster:* $Re_2Cl_8^{2-}$, $Mo_2Cl_8^{4-}$ etc.;

— atomi a două metale diferite $Ph_3PAu-Co(CO)_4$;

Tabelul 23.5

Stabilitatea ionilor metalelor tranziționale de tip d

Numărul electronilor d	*Stabilitate*
0	Sc^{3+}, Ti(IV), Y(V), Cr(VI), Mn(VII) ——— Stabilitatea scade cu Z ———→ ——— Caracterul oxidant crește cu Z ———→
1	Ti^{3+}, V(IV), Mn(VI); tind să treacă la d^{0}
2	Ti^{2+}, V^{3+}; tind să treacă la d^{0}
3	Stabil mai ales pentru ionii trivalenți, (Cr^{3+})
4	Nestabil (Cr^{2+} se oxidează la Cr^{3+}, Mn^{3+} se reduce la Mn^{2+}).
5	Stabil în special Mn^{2+}; Fe^{3+}, destul de stabil.
6	Co^{3+} stabil în complecși cu spin scăzut; Fe^{2+} destul de stabil și Pt(IV)
7	Puțini stabili; Co^{2+} destul de stabil.
8	Ni^{2+} stabil; la fel Pd(II), Pt(II), Au(III) destul de stabil în compușii complecși plan pătratici.
9	Nestabili, exceptînd Cu(II).
10	Stabil (Ag^{+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}).

— legături metal-metal de tip donor: $[Pt(SnCl_3)_5]^{3+}$ cu legătură covalentă de tip donor $Sn \rightarrow Pt$.

6. *Formare de compuși interstițiali și nestoechiometrici.* Multe *hidruri,* (13.2) *nitruri, carburi, siliciuri* și *boruri* (20.1) ale metalelor tranziționale sînt *combinații interstițiale,* în care nemetalul ocupă interstițiile din rețeaua compactă a metalului tranzițional; formarea lor depinde de raportul razelor nemetalului și a metalului, a cărui valore trebuie să fie $r/r \geqslant 0{,}59$.

Carburile (20.1), nitrurile (20.1) și borurile (20.1) interstițiale au aspect metalic, conductibilitate electrică și *pt* ridicate (HfC = 3890°C), duritate cuprinsă între 8 și 10 și o mare inerție chimică.

7. *Asemănări și analogii electronice.* Datorită valorilor razelor atomice și ionice metalele tranziționale și ionii lor prezintă *asemănări atît în perioade cît și în grupe.* Primele predomină la elementele din seria 3*d*, iar cele din grupe la cele din seria 4*d* și 5*d*. Astfel, razele atomice și ionice ale elementelor și ionilor din seria 3*d* sînt mult mai mici și diferă apreciabil de cele ale elementelor din seria 4*d* și 5*d*, mult mai mari și foarte apropiate între ele (tabelul 24.2) din cauza fenomenului cumulativ al contracției lantanidelor (42.1)

Oxoacizii și oxoanionii metalelor tranziționale din subgrupele IV—VII la *NO* maxime prezintă *analogie electronică cu cele ale nemetalelor respective din grupele principale la NO maxim.*

23.3. STRUCTURĂ

1. În *stare solidă metalele tranziționale* formează *rețele compacte* (19.2). Sistemele cristaline întîlnite la metalele tranziționale *d* sînt redate în tabelul 23.6.

Metalele tranziționale de la începutul seriilor tranziționale cristalizează, de preferință, în rețele *hc*; cele de mijloc, în rețele *cci,* dar cele de la sfîrșitul seriilor, în rețele *cc*.

III,b	IV,b	V,b	VI,b	VII,b	VIII,b	IX,b	X,b	I,b	II,b
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
⬡ □	⬡ ⊠	⊠	⊠	(1)	⊠ □	□ ⬡	□ ⬡	□	⬡
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
⬡	⬡ ⊠	⊠	⊠ ⬡	⬡	⬡	□	□	□	⬡
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
⬡ □	⬡ ⊠	⊠	⊠	⬡	⬡	□	□	□	(2)

□ *Cubic compact* ⬡ *Hehagonal* ⊠ *Cubic central intern*

(1) (2) structura specială.

Unele metale tranziţionale ca: Fe, Co, Ni, Cr, Mo, W, Ti, Zr, Hf prezintă fenomenul de *alotropie*, fiecare din formele alotropice avînd o stabilitate într-un anumit interval de temperatură.

2. *Vaporii metalelor tranziţionale* sînt formaţi din *atomi*. Moleculele biatomice au fost puse în evidenţă la elementele din subgrupele **I*b*, II,*b***, Co, Ni. Energiile de legătură ale acestor molecule în kcal/mol au valorile: 39 şi 54 (Co_2, Ni_2); 46, 38, 56 (Cu_2, Ag_2, Au_2), 6,2 şi 1,4 (Zn_2, Cd_2 respectiv Hg_2).

24

METALELE TRANZIŢIONALE DIN SERIA I-A (3d)

Seria I-a metalelor tranziţionale cuprinde elementele: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Tc, Co, Ni, Cu şi Zn, cu $Z=21-30$, situate în perioada a 4-a a sistemului periodic.

24.1. STARE NATURALĂ

Abundenţa acestor metale în scoarţa pămîntului este redusă, cu excepţia fierului 4,7%, cel mai răspîndit, după oxigen, siliciu şi aluminiu (tabelul 1.1.). Minereurile mai frecvent întîlnite şi exploatate minier în scopul obţinerii metalelor respective, sînt indicate în tabelul 24.1.

Tabelul 24.1

Unele minereuri ale metalelor tranziționale 3 d

Sc	Ti	V	Cr	Mn
$Sc_2Si_2O_7$ *Tortveitita*	TiO_2 *Rutilul* $FeTiO_3$ *Ilmenita* $CaTiO_3$ *Perovskita* $BaTiS_3O_9$ *Benitoita*	$V_2S_5 \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3$ *Patronita* $[P_5(VO_4)_3Cl]$ *Vanadinita* $K[UO_2 \cdot UO_4] \cdot 3H_2O$ *Carnotita*	$FeO \cdot Cr_2O_3$ *Cromitul* $PbCrO_4$ *Crocoita*	MnO_2 *Piroluzita* $MnO(OH)$ *Manganita* $3Mn_2O_3 \cdot MnSoO_3$ *Braunita* Mn_3O_4 *Hausmanita* $MnCO_3$ *Rodocrozita*
Fe	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**
Fe_3O_4 *Magnetita* Fe_2O_3 *Hematita* $FeO(OH)$ *Limonita* $FeCO_3$ *Siderita* FeS_2 *Pirita*	$CoAs_2$ *Smaltina* $CoAsS$ *Cobaltina* Co_3S_4 *Linneita*	NiS *Milerita* $NiAs$ *Nichelina* $NiAsS$ *Gersdorfita* $NiAsS_6$ *Ulmanita*	Cu_2S *Calcosina* $CuFe_2S_2$ *Calcopirita* Cu_3FeS_3 *Bornita* Cu_2O *Cuprita* $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ *Malahita* $2CuCO_3\ Cu(OH)_2$ *Azurita*	ZnS *Blenda* $ZnCO_3$ *Smithsonita* *(Calamina)* Zn_2SiO_4 *Willemita* $[Zn_4(H_2O)_2(Si_2O_7)] \cdot H_2O$ *Hemimorfita*

24.2. PROPRIETĂȚI

Metalele tranziționale de tip 3d prezintă *proprietățile fizice, mecanice și chimice generale ale metalelor;* tab. 2.4.2 sintetizează unele din proprietățile lor.

Prin ionizare, metalele tranziționale *3d* formează *ioni monoatomici* cu *NO* + 2 și + 3, precum și oxocationi în cazul Ti și V (TiO^{2+}, VO^{2+}) și mai ales în cazul metalelor tranziționale din seriile *4d* și *5d*.

Potențialele normale E_0 ale acestor metale au valori negative, care scad de la Ti (—1,6 V) la Ni (—0,24 V), cu excepția Cu valoare pozitivă (+0,34 V); ele explică dizolvarea lor în hidracizi cu degajare de hidrogen, iar a cuprului numai în acizi cu caracter oxidant pe care-i reduce la *NO* inferioare. Fierul și manganul reacționează chiar cu apă la încălzire la roșu, proprietate utilizată în trecut la prepararea industrială a hidrogenului.

Rezistența la agenții atmosferici și a apei este dependentă de natura și proprietățile stratului protector format la suprafața lor. Astfel, numai fierul este ușor corodabil; cromul, cobaltul, nichelul sînt utilizați practic la acoperirea fierului și a altor metale ușor corodabile (*cromaj, cobaltaj, nichelaj*).

Cromul prezintă pasivitate față de H_2SO_4 conc., HNO_3, apă regală, iar Fe, Co și Ni față de HNO_3; prin fierbere îndelungată Cr pasiv devine reactiv.

Tabelul 24.2

Unele proprietăți ale metalelor tranziționale 3d

	Sc ($3d^1 4s^2$)	Ti ($3d^2 4s^2$)	V ($3d^3 4s^2$)	Cr ($3d^5 4s^1$)	Mn ($3d^5 4s^2$)	Fe ($3d^6 4s^2$)	Co ($3d^7 4s^2$)	Ni ($3d^8 4s^2$)	Cu ($3d^{10} 4s^1$)	Zn ($3d^{10} 4s^2$)
Z	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
pt, °C	1539	1680	1920	1900	1250	1539	1492	1453	1083	419
pf °C	2727	3300	3400	2600	2100	2500	2900	2820	2580	912
d, g/cm³	3,1	4,51	6,11	7,18	7,44	7,86	8,83	8,90	8,98	7,14
Rază atomică, Å	1,64	1,47	1,35	1,28	1,27	1,26	1,25	1,24	1,28	1,38
Rază ionică No^{2+}, Å	—	0,90	0,88	0,84	0,80	0,76	0,74	0,72	0,72	0,74
Potențial de ionizare, V										
$M \rightarrow M^+ + e^-$	6,54	6,83	6,74	6,76	7,40	7,90	7,86	7,83	7,72	9,39
$M \rightarrow M^{2+} + e^-$	12,80	13,57	14,65	16,49	15,64	16,18	17,05	18,15	20,29	17,96
$M \rightarrow M^{3+} + e^-$	24,75	27,47	29,31	30,95	33,69	30,64	33,49	35,16	36,83	39,7
Potențialul standard în soluție acidă		−1,6	−1,18	−0,91	−1,18	−0,44	−0,28	−0,24	+0,34	—
$M^{2+} + 2e^- \rightarrow M$		−0,37	−0,25	−0,41	+1,54	+0,77	+1,84	—	—	—
NO	3	−1,0,2, 3,4	−1,0,2 3,4,5	−3,−2, −1,0 2,3,4,5,6	−3,−1, 0, 1 2,3,4,5 6,7	−1,22,0 3,4,5,6	0,2,3,4	0,2,3,(4)	1,2,3	2
Structură cristalină	*αhc* *βcfc*	*αhc* *βcc*	*cc*	*αcc* *βhc*	*α,β,cc*	*αcc* *γcfc*	*αhc* *βcfc*	*αcfc* *βhc*	*cfc*	*hc*
Volum atomic la 20°C, cm³·mol⁻¹		10,6	8,35	7,28	7,45	7,1	6,7	6,6	7,11	9,17
Duritate, (*Scara* Mohs)		4,0	6,0	5,0	5,6	4,5	4,5	5,5	2,5–3	2,5
Căldură specifică la 20°C, cal·g⁻¹·grad⁻¹		0,113	0,120	0,118	0,114 0,155 0,120	0,1077	0,1001	0,1050	0,092	0,0926
Rezistivitate la 0°C Ω cm)		43,5	20,9	12,9		8,8	5,60	6,14	1,692	5,75
Electronegativitate:										
Pauling	1,27	1,32	1,45	1,6	1,5	1,64	1,70	1,75	1,9	1,6
Allred–Rochaw		1,54	1,63			1,83	1,88	1,91		
Abundență în scoarța terestră în procente de greutate (Parametri Clark)		0,58	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$	$3{,}3 \cdot 10^{-2}$	0,085	4,7	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	$1{,}8 \cdot 10^{-2}$	0,010	10^{-2}

24.3. NUMERE DE OXIDARE

1. Metalele tranziţionale din seria *3d* fucţionează cu *NO* variabile de la +2 la +7, la care participă cei doi electroni *s* din ultimul strat şi electronii necuplaţi din *OA* *3d* fig. 24.1)

2. *Numere de oxidare maxime* sînt întîlnite numai la elementele cuprinse între Sc şi Mn, în oxizi, oxoanioni, fluoruri sau cloruri şi corespunde cu numărul total al electronilor *s* şi *d* ai elementelor respective (tabelul 24.3)

Tabelul 24.3

Numere maxime de oxidare ale metalelor tanziţionale seria 3d faţă de fluor şi oxigen

NO faţă de:	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Fluor	3	4	5	6	4	3	2	2	2	2
Oxigen	3	4	5	6	7	3	3	3	2	2
	Stabilitatea oxocompuşilor ——— Scade ———→									
	Caracterul oxidant al oxocompuşilor Creşte ———→									

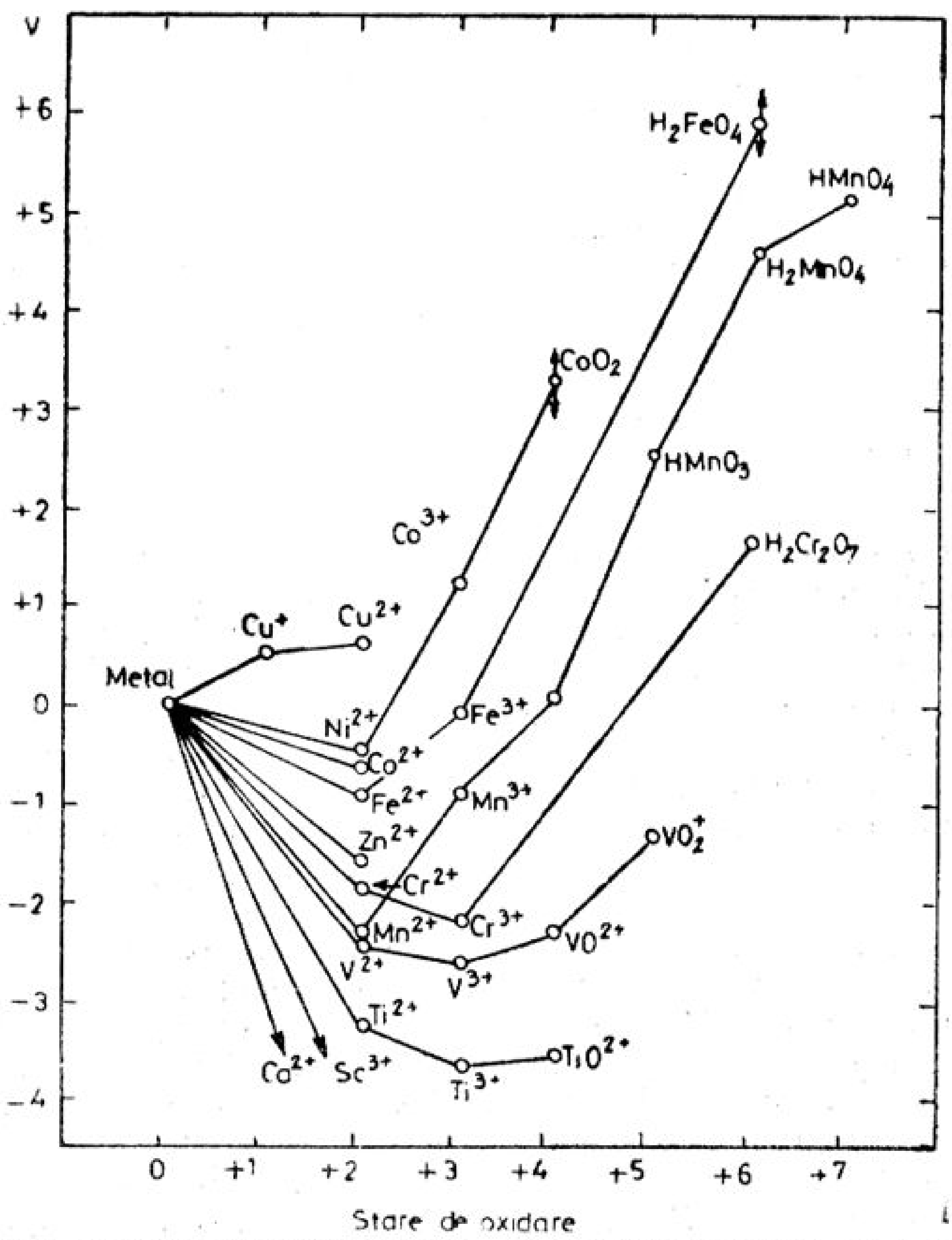


Fig. 24.1. Diagrama stărilor de oxidare a elementelor tranziţionale din seria *3d*.

Stabilitatea compuşilor cu *NO* maxim scade de la Ti(IV) la Mn(VII). Oxoanionii cu *NO* de la IV la VII sînt tetraedrici (hibridizare d^3s), în timp ce atomii oxizilor cu *NO* pînă la IV sînt, de obicei, octaedric coordinaţi.

3. *Caracterul de anhidridă al oxizilor creşte cu NO;* în acelaşi sens variază *caracterul covalent al halogenurilor* şi tendinţa lor de a hidroliza.

4. La *NO* +2 şi +3 aceste elemente au o *tendinţă accentuată de a forma combinaţii complexe* în soluţie apoasă sau în stare cristalizată, cu $NC = 4$ sau 6, tendinţă care *creşte*, de obicei, cu *Z*. Cuprul (I) formează complecşi care conţin legături π donoare în cazul liganzilor de tip acid sau al compuşilor organo-metalici.

5. *Starea de oxidare (II)* tabelul 24.4 este întîlnită la toate elementele de la Ti la Zn, în compuşi binari, care au caracter ionic, precum şi în combinaţii complexe. Ionii M^{2+} sînt hexahidrataţi $[M(H_2O)_6]^{2+}$ cu excepţia Ti^{2+} Energia de hidratare a acvocationilor este mai mică la $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, deoarece energia de stabilizare în cîmp cristalin (ESCC) a ionilor cu d^0, d^5 şi d^{10} este minimă (10 5.2) şi maximă la $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ şi $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$.

Tabelul 24.4

Unele proprietăţi ale ionilor M^{2+} ai metalelor tranziţionale, seria 3d

Caractere	Ti^{2+}	V^{2+}	Cr^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
3*d*	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Rază Å	0,9	0,88	0,84	0,80	0,76	0,74	0,72	0,72	0,74
Moment magnetic, MB	2,4	3,88	4,90	5,92	4,90	2,88	2,40	1,73	0
Culoare:									
— anhidri	Violet		Incolor	Incolor	Incolor	Albastru	Galben	Incolor	Incolor
— hidrataţi	Violet	Violet	Albastru	Roz Stabil	Verde Slab	Roz	Verde	Albastru	Incolor
Caracter reducător		Scade→			reducător		Stabili	Oxidant	Stabil

6. *Starea de oxidare* (III) este mai stabilă decît starea de oxidare (II), la Ti, V şi Cr. Are o stabilitate maximă la Cr, este nestabilă şi are caracter oxidant puternic la Mn (III), Co(III), Ni (III) şi Cu(III), exceptînd combinaţiile complexe ale Co(III), care au o stabilitate mare. În soluţie ionii Co(III) şi Mn (III) se reduc uşor.

Fluorurile şi oxizii au, în general, *caracter ionic*, în timp ce *clorurile pot avea caracter covalent*, de exemplu $FeCl_3$. În soluţie ionii Cr^{3+} şi Fe^{3+} sînt hexahidrataţi şi pot ceda protoni apei manifestînd caracter acid:

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Fe(H_2O)_5OH]^{2-} + H_3O^+$$

Trihalogenuri pot funcţiona ca *acizi* Lewis, de exemplu: $TiCl_3 \cdot (NR_3)_2$ sau pot forma *halogenocomplecşi*, de exemplu, FeF_6^{3-}.

7. *Starea de oxidare* (*IV*) este caracteristică la titaniu (TiO_2, TiX_4, TiO_4^{4-}, TiO_3^{2-}) şi importantă la vanadiu în ionul vanadil, VO^{2+}, şi derivaţii cationici, anionici şi neutrii conţinînd gruparea VO, precum şi la mangan, în MnO_2. La elementele cuprinse între Cr — Ni, această stare de oxidare se întîlneşte numai în fluoruri, fluorocomplecşi şi complecşi cationici.

8. *Stările de oxidare* (*V*), (*VI*) *şi* (*VII*) se întîlnesc la V (V), Cr (V, VI), Mn(V, VI, VII) şi la Fe (V, VI) în fluoruri: VF_5, CrF_5, CrF_6, oxofluoruri

MnO_3F, oxizi: V_2O_5, CrO_3, Mn_2O_7 și în oxoanionii de tipul $Me^nO_4^{(8-n)-}$; au caracter oxidant care crește în serie cu Z.

9. *Stări inferioare de oxidare* (*I*), (0). (*—I*). Cuprul formează compuși monovalenți, stabili, în stare anhidră. Stările de oxidare zero se întîlnesc la V, Cr. Mn, Fe, Co și Ni, în carbonilii respectivi (10. 7), iar stările de oxidare —I, —II sau chiar —III numai în unele combinații complexe ale Cr, Mn și Fe.

10. *Culoarea ionilor* în funcție de configurația electronică și proprietățile lor magnetice, pot fi urmărite în tabelul 24.4.

25

TITANUL, $3d^24s^2$

25.1. OBȚINERE

Titanul și zirconiul se obțin mai ales, prin *procedeul Kroll* (19.5.3), a cărui schemă, în cazul preparării titanului este indicată în figura 25. 1.

25.2. COMBINAȚIILE TITANULUI

Titanul formează compuși cu *NO*: **—1, 0, II, III** și IV, ultimii fiind stabili și caracteristici. Compușii cu *NO* joase , —I, O, II și III au *caracter reducător* și se oxidează la Ti(IV) în prezența aerului, apei sau a agenților oxidanți.

Stările de oxidare și configurația spațială a compușilor titanului sînt redate în tabelul 25. 1.

25.2.1. TITANUL (IV), d^0

Titanul (IV) se întîlnește atît sub formă de cationi Ti^{4+}, a oxocationului *titanil*, TiO^{2+}, cît și sub formă de anioni simpli, *ortotitanați*. TiO_4^{4-}, *metatitanați*, TiO_3^{2-} sau complexi, $[TiX_6]^{2-}$.

Titanul (IV) se aseamănă cu elementele din grupa a IV-a principală, în special cu Sn (IV) avînd raze ionice apropiate (Ti^{4+} (0,68 Å), Sn^{4+} (0,71 Å) și covalente Ti (IV) 1,36 Å și Sn(IV) 1,41 Å. Astfel TiO_2, rutilul, este izomorf cu SnO_2 (casiterita); $TiCl_4$ și $SnCl_4$ sînt substanțe lichide, covalente, care hidrolizează ușor și au caracter de acizi Lewis. Halogenotitanații $[TiX_6]^{2-}$ sînt izomorfi cu $[EX_6]^{2-}$ (E = Ge, Sn, Pb), iar heteropoliacizii Ti(IV) ca H_8 $[Ti(Mo_2O_7)_6]$ sînt analogi cu cei ai Si(IV).

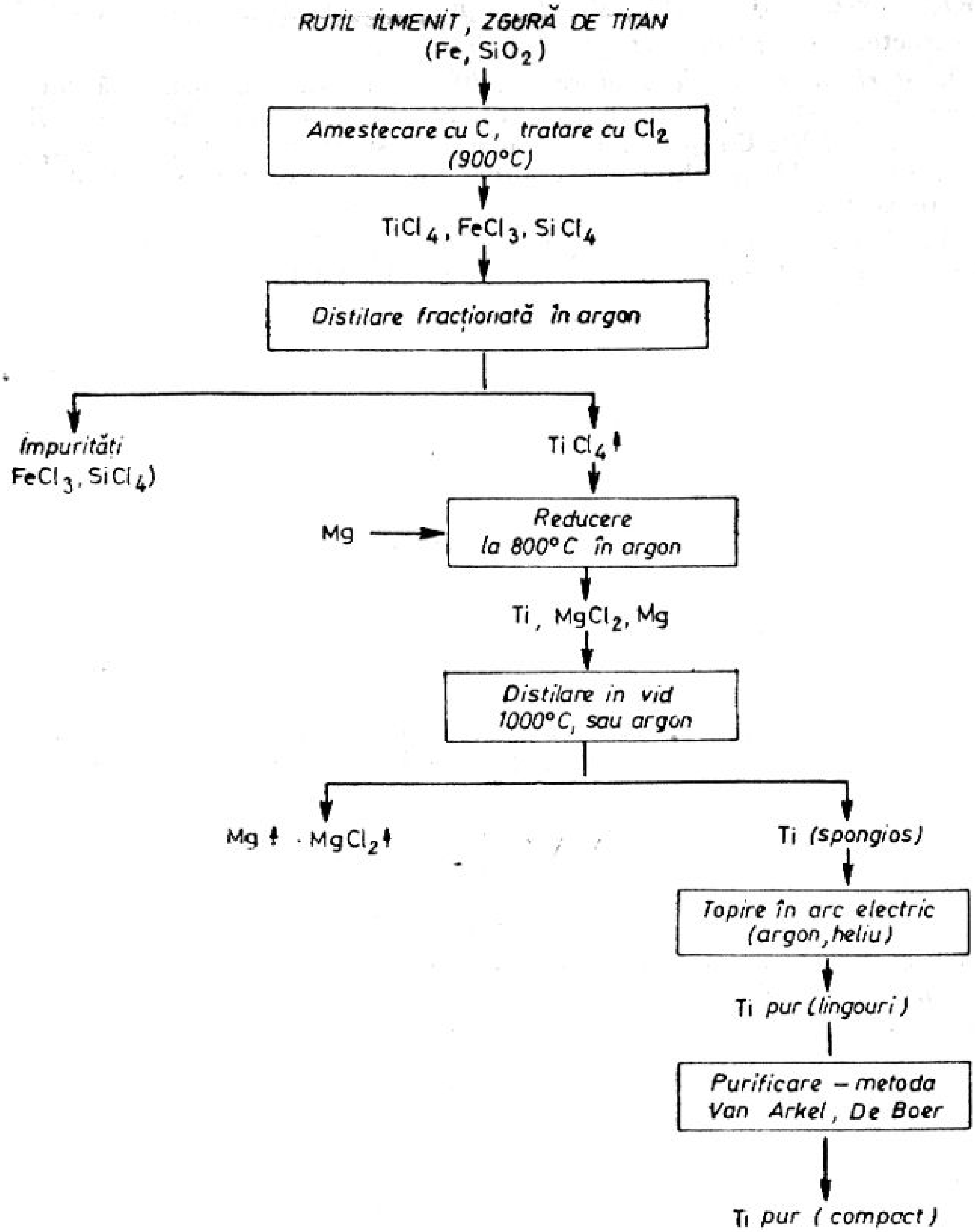


Fig. 25.1. Schema de preparare a titanului prin procedeul Kroll.

1. *Halogenurile de tipul TiX_4* (X = F, Cl, Br, I) se obțin prin sinteză directă din elemente sau conform reacției, în cazul clorurii:

$$TiO_2 + 2Cl_2 + C \rightarrow TiCl_4 + CO_2$$

Sînt compuși covalenți, exceptînd TiF_4, solubili în solvenți organici; hidrolizează ușor trecînd în TiO_2 și HX, exceptînd TiF_4, care formează $H_2[TiOF_4]$. Cu hidracizii și halogenurile metalelor alcaline formează halogeno-complecși de tipul $[TiX_6]^{2-}$, colorați, a căror stabilitate scade cu creșterea lui Z al halogenului; în soluție apoasă sînt stabili (deosebire de TiX_4).

Stări de oxidare și configurația spațială la compușii titanului

NO	*NC*	*Configurația spațială*	*Exemple*
Ti^{-1}	6	Octaedru	$[Ti(bipy)_3]^-$
Ti^0	6	Octaedru	$[Ti(bipy)_3]$
Ti(II), d^2	4	Tetraedru deformat	$(C_5H_5)_2Ti(CO)_2$
	6	Octaedru	$TiCl_2$
Ti(III), d^1	3	Plan	$[Ti(N(SiMe_3)_2)_3]$
	5	Piramidă trigonală	$TiBr_3 \cdot (NR_3)_2$
	6	Octaedru	$[TiF_6]^{3-}$; $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$
Ti(IV), d^0	4	Tetraedru	$TiCl_4$
	4	Tedraedru deformat	$(C_5H_5)_2TiCl_2$
	5	Piramidă trigonală deformată	K_2TiO_5
	6	Octaedru	$[TiF_6]^{2-}$; $[Ti(acac)_2Cl_2]$
	7	Bipiramidă pentagonală	$[Ti_2(C_2O_4)_3] \cdot 10H_2O$
	8	Octaedru deformat	$TiCl_4 \cdot (diars)_2$

Au caracter de *acizi* Lewis tari, formînd aducți, de obicei, hexacoordinați, cu molecule donoare de electroni cu atomi de oxigen, P, As, S.

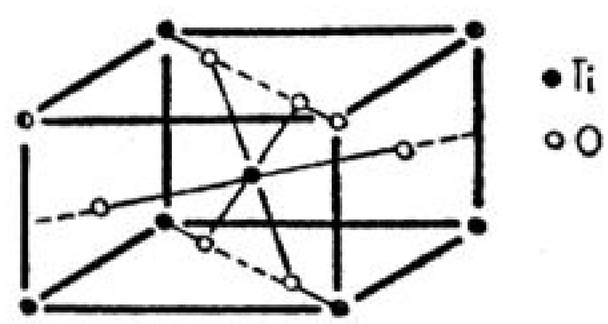


Fig. 25.2. Structura rutilului.

2. *Dioxidul de titan, TiO_2.* Se găsește în natură în trei modificații polimorfe cristaline: *rutil, anatas* și *brookit,* interconvertibile, structurile lor se deosebesc prin modul diferit de legare al octaedrilor (TiO_6) constitutivi, mai mult sau mai puțin deformați (fig. 25.2.)

$$\underset{(Pătratic)}{\text{Anatas}} \xrightleftharpoons{860\,°C} \underset{(Rombic)}{\text{Brookit}} \xrightleftharpoons{1040\,°C} \underset{(Pătratic)}{\text{Rutil}}$$

Industrial TiO_2 se poate obține prin procedeul sulfat (*a*), al clorurii (*b*) sau mixt (*c*), conform reacțiilor indicate în figura 25.3.

a $$FeTiO_3 \xrightarrow{+H_2SO_4} Ti(SO_4)_2 \xrightarrow{+H_2O} H_4TiO_4 \xrightarrow{800-1000\,°C} TiO_2$$

b $$\underset{(Rutil)}{TiO_2} + 2C + 2Cl_2 \xrightarrow{800\,°C} TiCl_4 + 2CO;\quad TiCl_4 - \begin{cases} \xrightarrow{+2H_2O} TiO_2 + 4HCl \\ \xrightarrow{+O_2} TiO_2 + 2Cl_2 \\ \xrightarrow{+CO+CO_2} TiO_2 + CCl_4 \end{cases}$$

c $$FeTiO_3 \xrightarrow{+H_2SO_4} Ti(SO_4)_2 \xrightarrow{+HCl(g)} TiCl_4 \xrightarrow{+2KCl} K_2TiCl_6$$

$$\xrightarrow{500\,°C} TiCl_4 \xrightarrow{+O_2} TiO_2 + 2Cl_2$$

Fig. 25.3. Obținerea industrială a dioxidului de titan: *a* — procedeul sulfat; *b* — procedeul clorurării; *c* — procedeul mixt.

Dioxidul de titan anhidru este insolubil în acizi, exceptînd HF și H_2SO_4 și în hidroxizi alcalini. Este utilizat ca pigment alb (*alb de titan*), cu putere mare de acoperire, rezistent la acizi, gaze industriale, apă de mare, temperaturi ridicate și netoxic; este oficinal în multe farmacopei, inclusiv farmacopea romînă IX (FR IX), fiind utilizat ca antipruriginos.

3. *Titanații.* Prin topirea TiO_2 cu oxizi sau hidroxizi ai metalelor alcaline sau alcalino-pămîntoase se formează *metatitanați*, $Me^{I}_2TiO_3$, sau *ortotitanați*, $M^{I}_4TiO_4$. Metatitanați formează minereuri naturale (tabelul 24.1). Cercetarea lor cu raze X a arătat că, de fapt, sînt oxizi micști, $FeO \cdot TiO_2$, $CaO \cdot TiO_2$, rețeaua lor cristalină nu conține ionii TiO_3^{2-} sau TiO_4^{4-}, independenți. Sînt insolubili în apă, iar cei solubili (metale alcaline) hidrolizează total; $BaTiO_3$ are constantă dielectrică foarte mare și este utilizat în industria condensatoarelor.

Titanații solubili la tratare cu apă oxigenată formează compuși peroxidici, colorați de la galben la roșu-portocaliu, cu caracter puternic oxidant. La $pH = 1$ ar exista speciile $[Ti(O_2)(OH)_{aq}]^+$. Din soluții concentrate ale compușilor peroxidici, precipită la adăugare de amoniac, *acidul peroxotitanic.* $(HO)_3$ TiOOH; titanații sînt izomorfi cu silicații.

4. *Oxosărurile Ti(IV)*, reduse numeric, sînt mai stabile în soluții apoase sub formă de săruri bazice. În soluții concentrate hidrolizează și formează ionul *titanil*, TiO^{2+}, format, în realitate, din catene polimere —Ti—O—Ti—O—, $(TiO)_n^{2n+}$.

5. *Complecșii Ti (IV) a). Halogenocomplecșii* de tipul $[TiX_6]^{2-}$ (X = F, Cl), analogi Ge(IV), Sn(IV), Pb(IV), sînt stabili în soluție apoasă (deosebire de $TiCl_4$).

b) Aducții, TiX_4, de tipul TiX_4L sau $TiX_4 \cdot L_2$, sînt substanțe solide, solubile în solvenți organici, cu configurație octaedrică.

25.2.2. TITANUL (III), d^1

Combinațiile (III) se cunosc atît în stare solidă, cît și în soluție. Se obțin prin reducerea moderată a compușilor Ti (IV). În soluție apoasă Ti^{3+} este hexahidratat, $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, colorat în violet și are un caracter reducător inferior Ti^{2+}, dar superior Sn^{2+}. Hidrolizează conform reacției:

$$[Ti(H_2O)_6]^{3+} \xrightarrow{+H_2O} [Ti(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+; \quad K_a = 1{,}3 \cdot 10^{-4}$$

În soluții concentrate de HCl predomină complexul $[TiCl(H_2O)_5]^{2+}$; Reacția $Ti^{3+} - 1e^- \rightleftarrows Ti^{4+}$; $E_0 = 0{,}03$ V, stă la baza *titanometriei.*

Clorura de titan (III) are proprietăți de *acid* Lewis și formează aducți de tipul $TiCl_3 \cdot nL$, ($n = 1-3$), cu molecule donoare de electroni,

Sulfatul de titan (III), formează cu sulfații metalelor alcaline, sulfați dubli de tipul alaunilor, $M^I[Ti(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$ sau de alte tipuri: $K[Ti_3(SO_4)_5 \cdot 12H_2O$.

Ionul Ti^{3+} formează combinații complexe cationice: $[Ti(NH_3)_6]^{3+}$, anionice $[TiF_6]^{3-}$, $[Ti(C_2O_4)_3]^{3-}$, izomorfe cu cele ale Cr (III), V(III) și Fe(III).

25.2.3. TITANUL (II), d^2

Compușii Ti (II) sînt nestabili în soluție apoasă, datorită caracterului lor *puternic reducător*. Se obțin prin reducerea compușilor Ti(IV) sau prin reacții de disproporționare:

$$TiX_4 + 2Ti \rightarrow 2TiX_2;\ 2TiX_3 \rightarrow TiX_2 + TiX_4$$

Se cunoaște TiX_2 (X = Cl, Br, I), TiO, cu structură nestoechiometrică, precum și $[TiCl_5]^{3-}$, $[TiCl_4]^{2-}$ și aducți cu piridine și alți liganzi.

25.2.4. TITANUL (0) ȘI (—I)

Titanul (0) și (—I) se întîlnesc numai în combinații complexe, (tabelul 25.1).

26

VANADIUL, $3d^34s^2$

26.1. OBȚINERE

Din minereuri (tabelul 2.4.1) între care *patronitul* (amestec de sulfură de vanadiu V_2S_5 cu SiO_2, Al_2O_3 și asfalt), vanadiul se obține conform schemei indicate în figură 26.1.

26.2. COMBINAȚIILE VANADIULUI

Vanadiul, bioelement esențial organismelor vii formează compuși cu *NO* variabile de la —I la V, (tabelul 26.1), ultimii sînt caracteristici și au o stabilitate ridicată, inferioară însă P(V), cu care sînt izomorfi (analogie electronică).

Compușii cu *NO* inferioară (II, III) au o stabilitate inferioară și un caracter puternic reducător, oxidîndu-se ușor la aer; sînt hexahidratați, colorați în violet, respectiv în albastru și paramagnetici.

Compușii V(IV) au o stabilitate apropiată de cea a V(V).

Halogenurile vanadiului sînt de tipul VX_2, VX_3, VX_4 (X = F,Cl, Br, I) și VF_5 (tabelul 26.2). Au caracter de *acizi* Lewis și formează *aducți* cu molecule donoare de electroni și *halogenocomplecși* cu ionii de halogenură.

Pentafluorura de vanadiu, VF_5, obținută prin sinteză directă la ~ 300 °C este o substanță solidă, incoloră, cu structură polimeră. În stare de vapori este monomeră; este un agent fluorurant puternic.

Oxihalogenurile V(V) sînt de tipul VOX_3 (X = F, Cl, Br), hidrolizează ușor și formează V_2O_5.

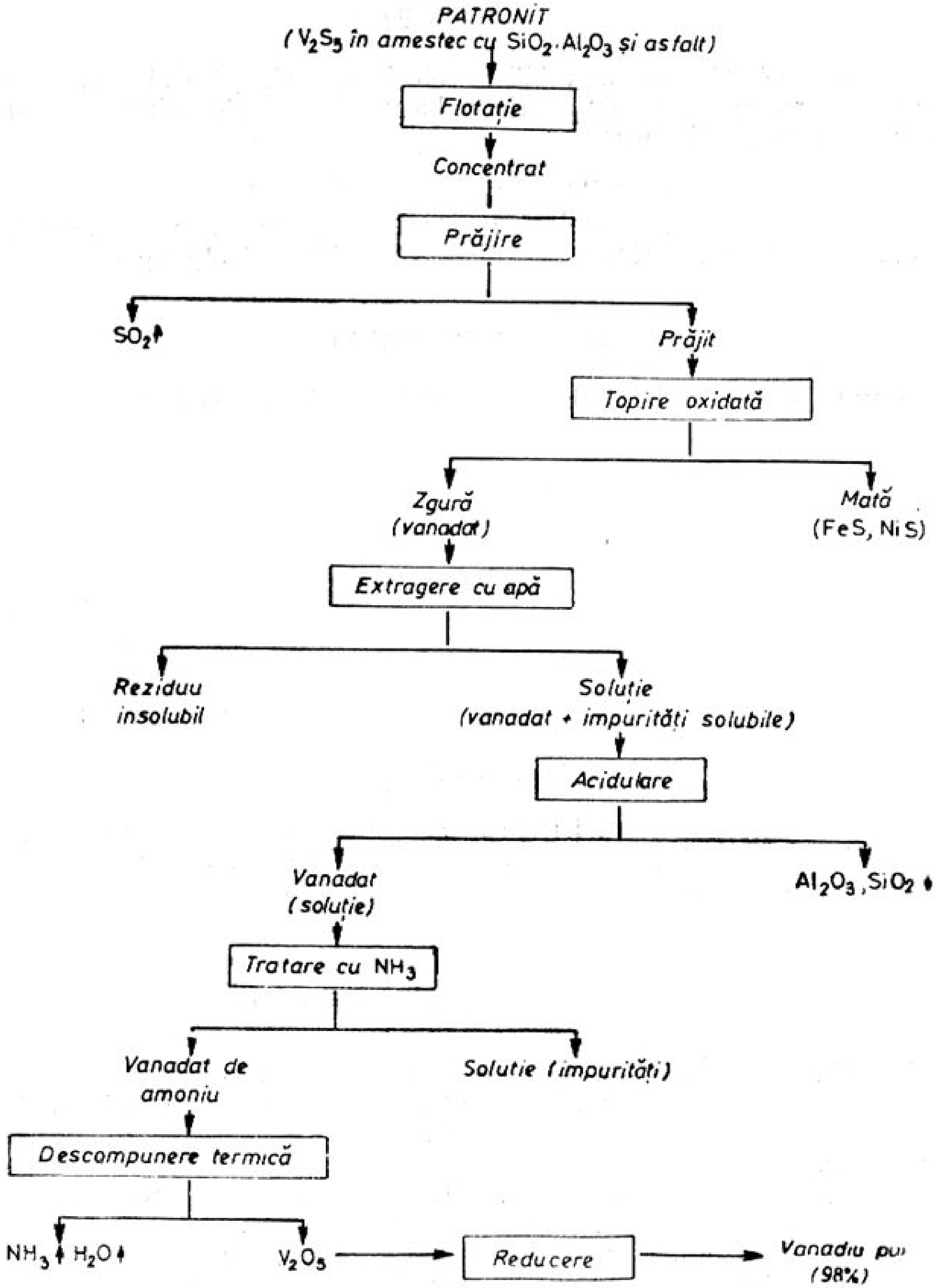


Fig. 26.1. Schema obţinerii vanadiului din patronit.

26.2.1. VANADIUL (V)

Vanadiul (V) se întîlneşte în V_2O_5, VF_5, VOX_3 (X = F, Cl, Br), în vanadaţi, $VO_4H_2^-$, VO_4H^{2-}, VO_4^{3-}, VO_3^- şi polivanadaţi, $(V_nO_{3n+1})^{(n+2)-}$.

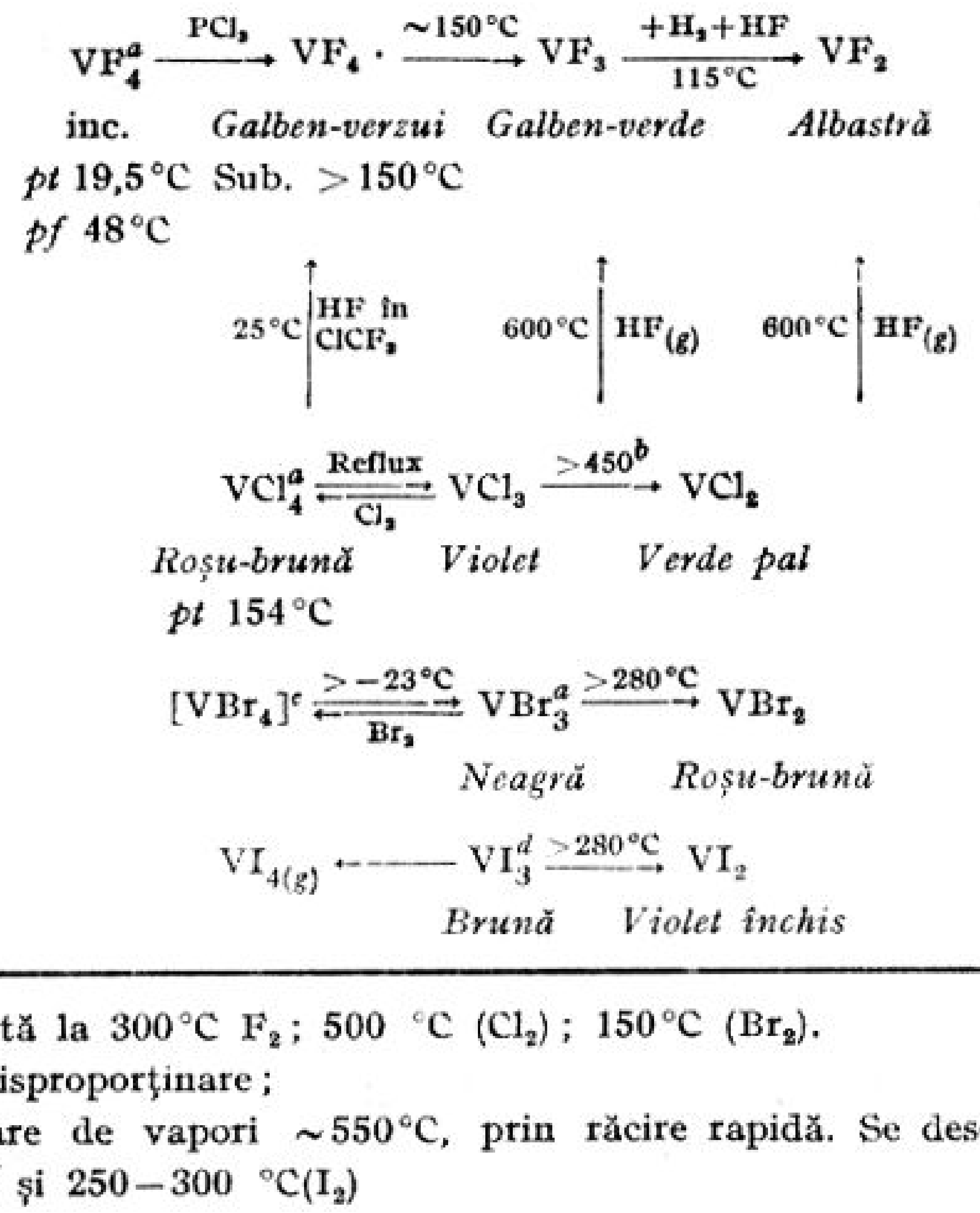
1. *Pentoxidul de vanadiu*, V_2O_5, se obţine prin calcinarea metavanadatului de amoniu; este o pulbere cristalină, colorată de la galben deschis, la

Stările de oxidare și configurație spațială la compușii vanadiului

NO	NC	Configurația spațială	Exemple
V^{-1}	6	Octaedru	$[V(CO)_6]^-$
V^0	6	Octaedru	$[V(CO)_6]$, $[V(dipy)_3]$
V(I), d^4	6	Octaedru	$[V(dipy)_3]^+$
		Piramidă tetragonală	$(C_5H_5V(CO)_4$
V(II), d^3	6	Octaedru	$[V(H_2O)_6]^{2+}$; $[V(CN)_6]^{4-}$
V(III), d^2	4	Tetraedru	$[VCl_4]^-$
	5	Bipiramidă trigonală	$VCl_3(NM_3)_2$
	6	Octaedru	$[V(NH_3)_6]^{3+}$; $[V(C_2O_4)_3]^{3-}$
V(IV), d^1	4	Tetraedru	VCl_4 ; $V(NEt_2)_4$
	5	Piramidă tetragonală	$VO(acac)_2$; $[VCl_5]^-$
	6	Octaedru	$K_2[VCl_6]$; $[VO(acac)_2py]$
	8	Dodecaedru	$VCl_4[(diars)_2$
V(V), d^0	4	Tetraedru	$VOCl_3$
	5	Piramidă trigonală	$VF_5(g)$
	6	Octaedru	$VF_5(s)$; $[VF_6]^-$; $[VO_2ox_2]^{3-}$
	7	Bipiramidă pentagonală	$VO(VO_3)_3 \cdot CH_3CN$

Tabelul 26.2

Halogenurile vanadiului



a) Sinteză directă la 300°C F_2 ; 500 °C (Cl_2) ; 150°C (Br_2).

b) Reacție de disproporționare ;

c) Izolat în stare de vapori ~550°C, prin răcire rapidă. Se descompune la −23°C.

d) la 400°C (V) și 250−300 °C(I_2)

brun, după condițiile de preparare, cu $d = 3,37 g/cm^3$ *pt* 661°. Este un oxidant slab și prin reducere trece la oxizi cu *NO* inferioare.

$$2NH_4VO_3 \rightarrow V_2O_5 + H_2O\,; \quad VO_2 \xleftarrow{SO_2} V_2O_5 \xrightarrow{H_2} V_2O_3 \xrightarrow{V} VO.$$

Reacționează cu F_2 și Cl_2 la încălzire la 450–475°C și formează VOF_3 și $VOCl_3$. Este puțin solubil în apă (0,007 g/l), cu care formează soluții galbene deschise, cu caracter acid, prin acidularea cărora se depune un precipitat de V_2O_5 hidratat, roșu-galben pînă la roșu-brun, voluminos, cu caracter de gel. Este un bun catalizator de oxidare a SO_2 la SO_3 (15.9.2).

2. *Vanadații.* Prin dizolvarea V_2O_5 în hidroxizi sau carbonați alcalini, la încălzire, se obțin , în funcție de *p*H-ul soluției, *orto*, *piro*, *meta* sau *polivanadați*, care derivă de la acizii corespunzători : H_3VO_4, $H_4V_2O_7$, HVO_3 și $H_{n+2}V_nO_{3n+1}$, neizolați în stare liberă, cu excepția acidului metavanadic, HVO_3.

Ortovanadații, VO_4^{3-}, stabili în mediu puternic alcalin, sînt incolori sau slab gălbui, solubili în apă cei alcalini și izomorfi cu fosfații.

La bazicitate mai redusă are loc protonarea ionului VO_4^{3-} și formarea speciei binucleare, $[V_2O_6(OH)]^{3-}$. Deși *acidul divanadic*, $H_4^IV_2O_7$, nu se cunoaște în stare liberă, au fost obținuți *di(piro) vanadați*, de tipul $M_4V_2O_7$. Prin scăderea bazicității, la *p*H = 9–7, se formează specii trinucleare, $(V_3O_9)^{3-}$, izolate în stare solidă, numai sub formă de *metavanadați*, M^IVO_3.
Cu creșterea *p*H-ului se ajunge la precipitarea $V_2O_5 \cdot mH_2O$ și final la oxocationii VO^+ sau VO^{3+} (fig. 26.2.).

*p*H	~12	12–9	9–7		7–6,5
Numărul atomilor de V	1	2	3	4	5→*n*
Formulă aproximativă	VO_4^{3-}	$V_2O_6(OH)^{3-}$	$(V_3O_9)^{3-}$		$V_5O_{14}^{3-}$(*), Roșu, $V_6O_{16}^{5-}$(*)
Culoarea	←	Incolori	→		Roșu-brun
*p*H	6,5–2,2		<2,2		
Numărul atomilor de V	∞		10⇆1		(V_1 este favorizat de scăderea *p*H-ului).
Formula aproximativă	$V_2O_5 \cdot nH_2O$*		$V_{10}O_{28}^{6-} \rightleftarrows VO_2^+$ sau (VO^{3+})		
Culoare	Brun		Galben		

* precipitate.

Fig. 26.2. Oxoanioni și oxocationi ai V(V) în soluție.

3. *Peroxovanadații.* Vanadații formează cu apa oxigenată în exces ionii $[V(O_2)_4]^{3-}$, colorați în albastru-violet ; în exces de apă oxigenată și de NaOH se obțin *ionii peroxovanadici*, $[VO(O_2)_3]^{3-}$ și $[HV(O)(O_2)_3]^{2-}$ colorați în galben.

26.2.2. VANADIUL (IV) d^1

Vanadiul (IV) se întîlneşte în VO^{2+}, VO_2, oxoanioni de tipul VO_3^{2-}, $V_4O_9^{2-}$ şi în complecşi anionici derivaţi de la VO^{2+}, exceptînd VX_4 şi VOX_2.

Cationul vanadil, VO^{2+}, cu o legătură V—O, $d_\pi - p_\pi$, puternică, $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ este colorat în albastru şi formează săruri simple ca: $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ cu o structură octaedrică, $VO(C_2O_4) \cdot 2H_2O$ sau complexe:

$(N_4H_2)[VO(C_2O_4)_2]$ $2H_2O$; $M_2^I[VOF_4]$. $2H_2O$, $M_2^I[VO(SCN)_4]$. H_2O etc.

26.2.3. VANADIUL (III), d^2

Vanadiul (III) se obţine prin oxidare V(II) sau prin reducerea moderată a compuşilor vanadiului (V sau IV). Se întîlnesc în V_2O_3, cu $d = 4{,}87$, *pt* 1967°C, negru, cu caracter bazic, în cationul $[V(H_2O)_6]^{3+}$ colorat în albastru şi în complecşi cu *NC* = 6, octaedrici, ca de exemplu: $[VF_6]^{3-}$, $[V(NCS)_6]^3$, $[V(NH_3)_6]^{3+}$, $[V(C_2O_4)_3]^{3-}$, etc.

Se aseamănă cu Fe^{3+}, hidrolizează uşor în soluţii apoase, are stabilitate inferioară şi un caracter reducător superior.

Oxidul de vanadiu (III) prin topire cu oxizii metalelor bivalente formează oxizi dublii de tipul spinelilor: MV_2O_4, cum este: $FeO \cdot V_2O_3$ şi $CaO \cdot V_2O_3$, perowschitul.

26.2.4. VANADIUL (II), d^3

Vanadiul (II) se obţine prin reducerea V(V, IV, III) cu Zn în mediu acid, în absenţa aerului sau electrolitic.

Oxidul de vanadiu(II), $d = 5{,}76$, este un oxid bazic, greu solubil în apă. În soluţie apoasă ionul V(II) este hexahidratat, $[V(H_2O)_6]^{2+}$, colorat în albastru şi are un caracter puternic reducător.

Au fost izolate în stare solidă $VCl_2 \cdot 4H_2O$, cu configuraţie *trans*-$VCl_2(H_2O)_4$; $VSO_4 \cdot 6H_2O$ etc., care formează sulfaţi dubli, $M_2^I[V(H_2O)_6](SO_4)_2$, unde M = NH_4^+, K^+, Rb^+, Cs^+.

26.2.5. VANADIUL (I), (O) ŞI (–I)

În stare de oxidare O şi — I, vanadiul se întîlneşte în combinaţii complexe (tabelul 26.1).

27

CROMUL, $3d^54s^2$

27.1. OBŢINERE

Bioelement esenţial organismelor vii, cromul se obţine din oxizi prin reducere cu aluminiu, siliciu, CaH_2. În figura 27.1, este indicată schema de obţinere a cromului din cromite concentrate.

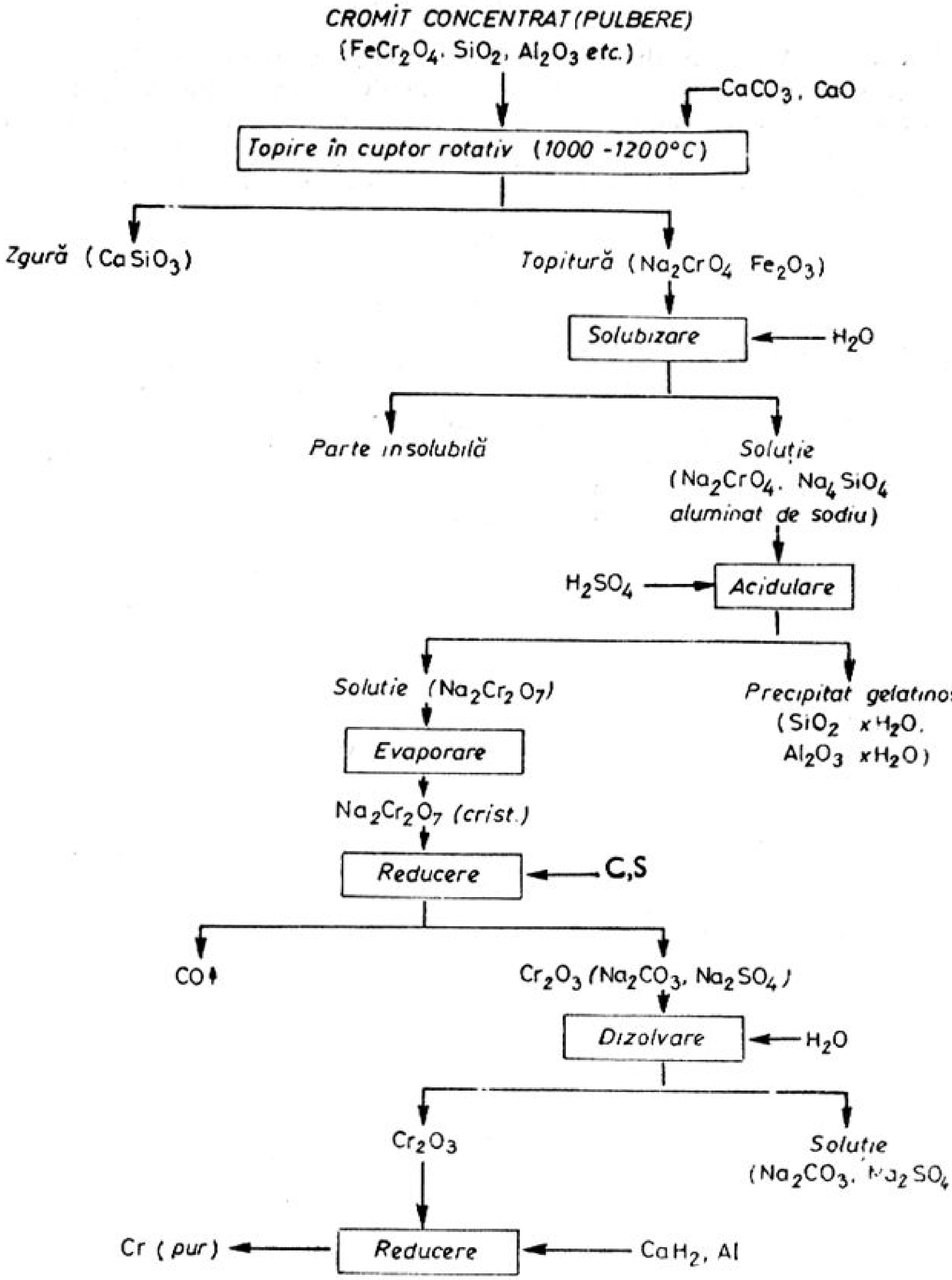


Fig. 27.1. Schema obținerii cromului din cromite.

27.2. COMBINAȚIILE CROMULUI

Cromul formează compuși cu NO care variază de la −II la VI. (tab. 27.1).
Din diagrama stărilor de oxidare și a energiei compușilor cromului (fig. 27.2) se observă că cea mai stabilă stare de oxidare a cromului este Cr(III), cu toate că în mediu alcalin poate fi oxidată destul de ușor la Cr (VI), care este un oxidant puternic, iar Cr(II) un reducător puternic.

Tabelul 27.1

Stările de oxidare și configurația spațială a compușilor cromului

NO	*NC*	*Configurația spațială*	*Exemple*
Cr(−II)			$Na_2[Cr(CO)_5]$
Cr(−I)		Octaedru	$Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$
Cr(O)	6	Octaedru	$Cr(CO)_6$, $Cr(dipy)_3$
Cr(I), d^7	6	Octaedru	$[Cr(dipy)_3]^+$
Cr(II), d^4	4	Tetraedru deformat	$CrCl(MCN)_2$
	5	Bipiramidă trigonală	$[Cr(M_6\,tren)Br]^+$
	6	Octaedru deformat	CrF_2, $CrCl_2$, CrS
Cr(III), s^3	4	Tetraedru deformat	$[PCl_4]^+$ $[CrCl_4]^-$
	5	Bipiramidă trigonală	$CrCl_3(NM_2)_2$
	6	Octaedru	$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, $[Cr(CN)_6]^{3-}$
Cr(IV), d^2	4	Tetraedru	$[Cr(OC_4H_9)_4]$
	6	Octaedru	$K_2[CrF_6]$
Cr(V)d^1	4	Tetraedru	CrO_4^{3-}
	5		CrF_5, $CrOCl_4^-$
	6	Octaedru	$K_2[CrOCl_5]$
	8	Ouasi-dodecaedru	K_3CrO_8
Cr(VI), d^0	4	Tetraedru	CrO_4^{2-}, CrO_2Cl_2 CrO_3

M_6 tren = Tri− (2 − dimetilaminoetil) amina, $N(CH_2CH_2N(CH_3)_2)_3$

Compușii Cr (IV și V) sînt nestabili în soluție apoasă, cu excepția celor peroxidici și trec prin reacții de disproporționare în compuși ai Cr(III) și Cr(VI).

Poatențialele de oxidare, în volți, ale cromului în soluție acidă și bazică, la *NO* obișnuite sînt redate în figura 27.3., iar în tabelul 27.1, stările de oxidare și configurațiile spațiale ale compușilor lui.

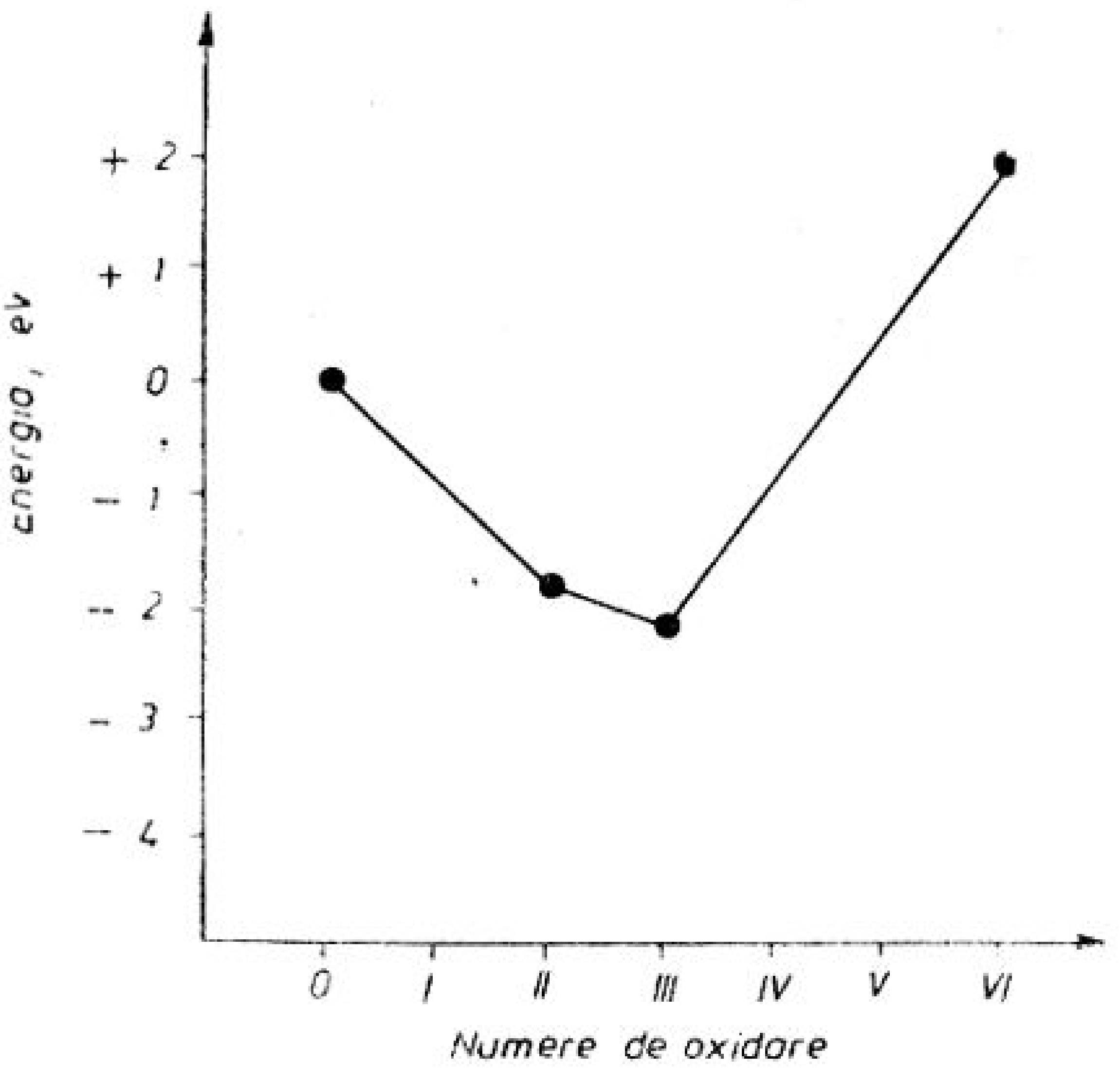


Fig. 27.2. Diagrama stărilor de oxidare și energia compușilor cromului.

În soluţii acidă

$$Cr_2O_7^{2-} \xrightarrow{+1,33} Cr^{3+} \xrightarrow{-0,41} Cr^{2+} \xrightarrow{-0,91} Cr$$

a

În soluţii alcalină

$$CrO_4^{2-} \xrightarrow{-0,13} Cr(OH)_3 \xrightarrow{-1,19} Cr(OH)_2 \xrightarrow{-1,41} Cr$$

b

Fig. 27.3. Potenţialele redox ale compuşilor cromului: *a* — în soluţii acide; *b* — în soluţii bazice.

27.2.1. CROMUL (II), d^4

1. *Compuşii Cr* (II) se obţin prin reducerea Cr(III) electrochimic sau chimic, cu ajutorul zincului în soluţie acidă, sau prin dizolvarea metalului în acizi. Ionul Cr^{2+} este incolor în stare anhidră, hexahidratat, $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ şi colorat în albastru azur în soluţie apoasă. Are un caracter puternic reducător, oxidîndu-se uşor la Cr (III), stabil. La cald chiar şi ionii de halogen ai apei sînt suficienţi pentru oxidarea Cr (II) la Cr (III), conform reacţiei:

$$2Cr(OH)_2 + 2H_2O \leftrightarrows 2Cr(OH)_3 + H_2$$

În soluţie ionii Cr^{2+} absorb oxigen din aer, din care cauză manipularea lor se face în absenţa aerului, în atmosferă de gaz inert; sărurile Cr(II) reduc: apa, N_2O, Pt(II,IV), Au(I, III), Ag(I), Hg(I, II), Cu (II) şi alţi agenţi oxidanţi, la *NO* inferioare sau la metalele respective.

Ionul Cr^{2+} se aseamănă cu Fe^{2+} de care se deosebeşte prin stabilitate inferioară şi caracter reducător superior, apropiat de cel al Ti^{2+}/Ti^{3+}; $Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+}$, $E_0 = -0,41$ V, la $pH = 0$.

Ionul Cr^{2+} este mai stabil în combinaţii complexe cationice, $[Cr(NH_3)_6]^{2+}$, $[Cr(en)_3]^{2+}$, anionice, $[Cr(NCS)_6]^{4-}$, octaedrice, cu hidridizare d^2sp^3.

2. *Oxidul de crom (II)*, CrO, oxid bazic, $Cr(OH)_2$, CrX_2(X = F, Cl, Br, J), $[Cr(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$, au comportări normale, iar acetatul de crom (II), $Cr_2(CH_3COO)_4 \cdot 2H_2O$, obţinut sub formă de precipitat roşu cristalin, la acţiunea acetatului de sodiu asupra sărurilor de crom (II) în soluţie, este un dimer, cu structura indicată în figura 27.4.

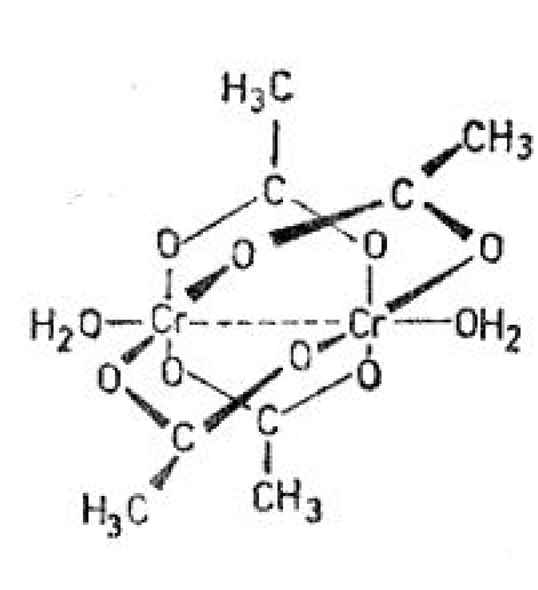


Fig. 27.4. Structura acetatului de crom (II), $Cr_2(CH_3COO)_4 \cdot 2H_2O$.

27.2.2. CROMUL (III), d^3

1. *Cromul* (III), constituie *starea de oxidare cea mai stabilă a cromului;* este întîlnit sub forma cationului Cr^{3+}, a anionilor CrO_2^-, $Cr_2O_4^{2-}$ şi a complecşilor cationici, anionici sau neelectrolitici.

Ionul Cr^{3+} este înrudit cu Ti^{3+}, V^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+} şi Co^{3+}; primii doi, cu configuraţia $3d^1$, respectiv $3d^2$, au caracter reducător, în timp ce ionii Mn^{3+}, Fe^{3+} şi Co^{3+}, cu configuraţiile $3d^4$, $3d^5$, respectiv $3d^6$, care urmează după $Cr^{3+}(3d^3)$ au caracter oxidant, $Cr^{3+}(3d^3)$ fiind stabil.

Sărurile Cr(III), în stare cristalizată sau în soluţie, au o stabilitate mare în aer uscat; în mediu acid pot fi reduse la Cr(II), iar în mediu alcalin, oxidate la Cr(VI). În soluţie apoasă Cr^{3+} este hexahidratat $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ şi colorat în albastru. În prezenţa unor concentraţii mari de ioni de clorură, moleculele de apă pot fi înlocuite parţial cu ioni de Cl^-, soluţia colorîndu-se în verde, pînă la brun.

Soluţiile apoase ale Cr(III), stabile la aer, au o reacţie acidă din cauza hidrolizei:

$$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Cr(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+$$

Sărurile Cr(III) se aseamănă cu cele ale Al(III) (ionii respectivi avînd raze apropiate, Cr^{3+} 0,64 Å, Al^{3+} 0,57 Å) prin izomorfismul: α-Al_2O_3 şi α-Cr_2O_3 şi al spinelilor, formare de alauni şi de complecşi cu $NC = 6$ şi hidroliza sărurilor în soluţie apoasă.

2. *Oxidul şi hidroxidul de crom (III)*, Cr_2O_3, $Cr(OH)_3$ sînt insolubili, au caracter amfoter şi comportare normală. Prin topire oxidantă alcalină, Cr_2O_3 este oxidat la Cr(VI), iar cu clorul în prezenţa carbonului, formează la temperaturi ridicate $CrCl_3$.

$$Cr_2O_3 + 3NaNO_3 + 2Na_2CO_3 \rightarrow 2Na_2CrO_4 + 3NaNO_2 + 2CO_2$$

3. *Halogenurile Cr(III)* anhidre sînt substanţe colorate în verde, (CrF_3, $CrCl_3$) sau în negru ($CrBr_3$ şi CrI_3). La încălzire $CrBr_3$ sublimează, iar CrI_3 se descompune.

4. *Clorura de crom (III)*, *pt* 1162°C, formează cristale roşii violete cu structură macromoleculară tridimensională, insolubile în apă; în prezenţa unor cantităţi mici de reducători Cr^{2+}, Sn^{2+}, Fe^{2+} etc., se solubilizează cu degajare de căldură.

În soluţia apoasă a clorurii de crom (III) se stabilesc următoarele echilibre, dependente de concentraţie şi temperatură

$$[Cr(H_2O_6]Cl_3 \rightleftarrows [Cr(H_2O)Cl]C_2 \cdot H_2O \rightleftarrows [Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O \rightleftarrows [Cr(H_2O)_3Cl_3]$$

Violet (*pp*, 3Cl⁻) *Verde deschis* (*pp*, 2/3 Cl⁻) *Verde închis* (pp. 1/3 Cl⁻) *Brun* (*nu pp*.

În soluţie diluată, la rece, este stabil, izomerul violet, iar la cald, în soluţie concentrată, sînt în echilibru izomerii coloraţi în verde. La tratare cu o soluţie de $AgNO_3$ precipită 3,2 respectiv 1 mol AgCl, ultimul nu precipită cu Ag^+.

În mediu alcalin ionii $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ şi $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ formează complecşii polinucleari indicaţi în figura 27.6 şi în continuare:

$$[(NH_3)_5Cr(OH)Cr(NH_3)_5]^{5+} \xrightarrow{HO^-} [(NH_3)_5CrOCr(NH_3)_5]^{4+}$$

$\downarrow$ H_2O (după o zi la 100°C) $\qquad$ HO^-, 25°C (după mai multe zile)

$$[(NH_3)_5Cr(OH)Cr(NH_3)_4(H_2O)]^{5+} \xleftarrow{H^+} [(NH_3)_5Cr(OH)Cr(NH_3)_4(OH)]^{4+}$$

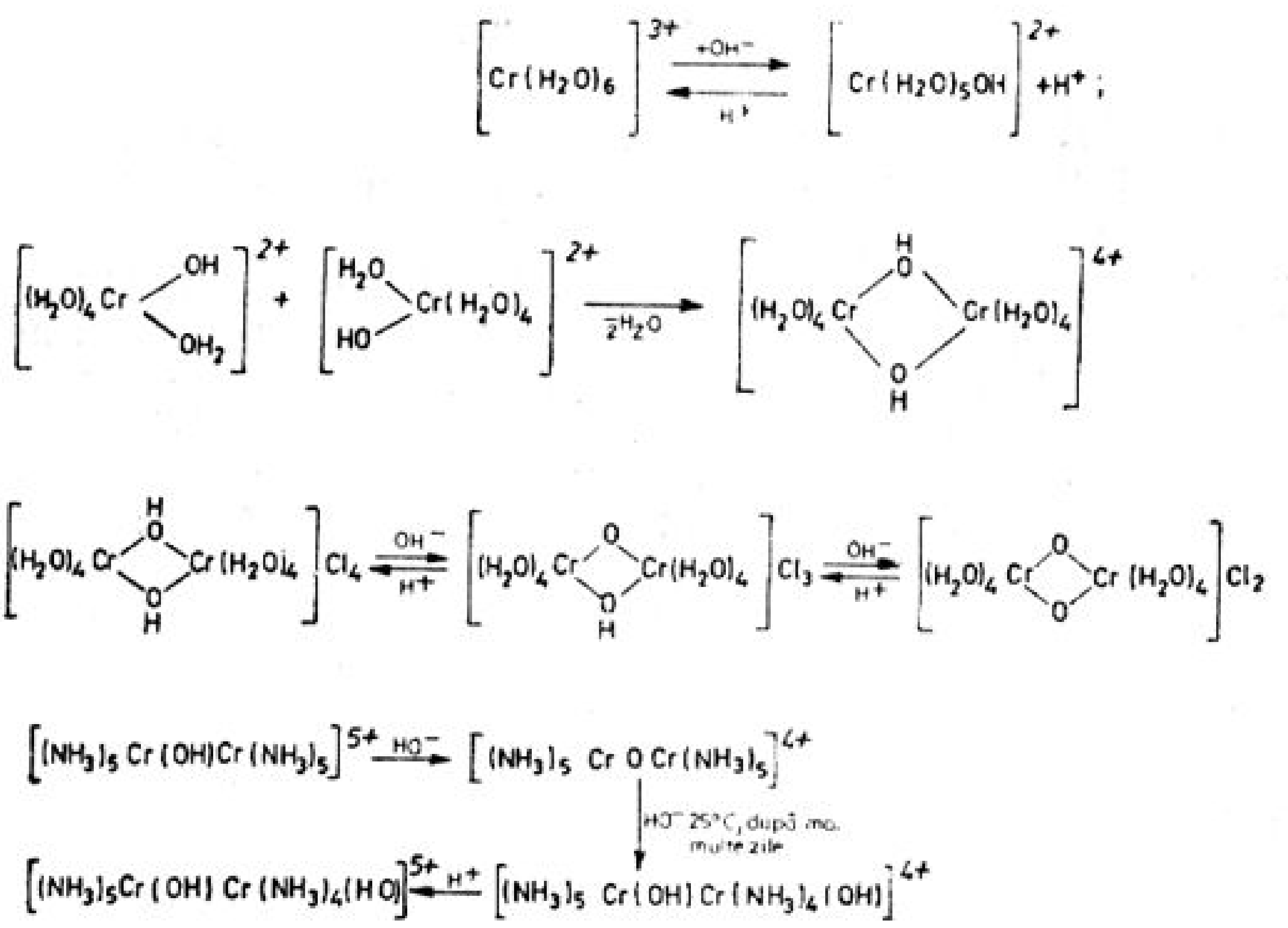


Fig. 27.5. Complecşi polinucleari ai cromului (III).

fenomenul poartă denumirea de *olaţie* şi este utilizat în practică la tăbăcirea pieilor.

5. *Sulfatul de crom (III)*, $Cr_2(SO_4)_3$, anhidru este colorat în roşu-albăstrui şi este solubil în apă numai în prezenţă de agenţi reducători. Din soluţii apoase se separă sub formă de cristale violete, $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O \cdot nH_2O$ ($n = 0-4$), sau verzi: $Cr_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ ($n = 3-11$).

Cu sulfaţii metalelor alcaline formează *alauni*, ca de exemplu $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, colorat în albastru violet. Sulfatul de crom se combină cu 1, 2, 3 molecule de H_2SO_4 şi formează *acizii complecşi*: $H_2[Cr_2(SO_4)_4]$, $H_4[Cr_2(SO_4)_5]$, respectiv $H_6[Cr_2(SO_4)_6]$, în care Cr^{3+} şi SO_4^{2-} sînt disimulaţi la reactivii lor obişnuiţi.

6. *Combinaţiile complexe ale Cr(III)*. Ionul Cr^{3+} formează uşor combinaţii complexe de tip cationic, anionic sau neelectrolitic, cu $NC = 6$, stabile, paramagnetice, cu hibridizare d^2sp^3 şi configuraţie spaţială octaedrică. Cele mai bine studiate sînt:
hexaminele, $[Cr(Am)_6]^{3+}$, *acvoaminele*, $Cr[(Am_{6-n})(H_2O)_n]^{3+}$, *acidoaminele*, $[Cr(Am_{6-n}X_n)]^{(3-n)+}$, *acidoacvoaminele*, $[Cr(Am_{6-n-m})(H_2O)_nX_m]^{(3-m)+}$, în care: Am este ligand mono sau polidentat; X — anion de halogenură, CN^-, SCN^-, NO_2^- etc., iar $n = 1-4,6$.

Acvotetraminele şi acidotetraminele prezintă *izomeria cis-trans*; $NH_4[Cr(NSC)_4(NH_3)_2] \cdot H_2O$, cunoscută sub denumirea de *sare* Reinecke, utilizată în scop analitic. Se cunosc şi complecşi polinucleari (fig. 27.5).

27.2.3. CROMUL (IV), d^2

Cromul (IV) este mai rar întîlnit şi puţin stabil. Se cunosc CrO_2, oxizi micşti de tipul $M_2^{II}CrO_4$, $M_3^{II}CrO_5$ şi $M_4^{II}CrO_6$, CrX_4 ($X = F$, Cl, Br) şi fluorocomplecşi de tipul $[CrF_5]^-$, $[CrF_6]^{2-}$, Anionul CrO_4^{4-}, colorat în verde, în soluţie apoasă sau în HCl diluat suferă o reacţie de dismutaţie, trecînd în compuşi ai Cr(III) şi Cr(VI).

27.2.4. CROMUL (V), d^1

Cromul (V) este nestabil și se întîlnește în CrF_5 (*pt* 30 °C), $CrOF_3$, CrO_2F, *oxofluorocromați* (V), $M^I[CrOF_4]$ sau $M^I_2[CrOF_5]$, *cromați* (V), $M^I_3CrO_4$ și *peroxocromați*, $M^I_3CrO_8$, colorați în roșu; cromații (V), colorați în verde închis, sînt nestabili. Cei solubili, hidrolizează în soluție apoasă și formează, printr-o reacție de disproporționare, compuși ai Cr(III) și Cr(VI).

27.2.5. CROMUL (VI) d^0

Cromul (VI) este frecvent întîlnit în *oxidul de crom* (VI) CrO_3, *cromați* CrO_4^{2-}, *dicromați* $Cr_2O_7^{2-}$, *peroxocromați* $Cr_2O_{12}^{2-}$, *halogenocromați* CrO_3X^- și *halogenuri de cromil*, CrO_2X_2.

1. *Oxidul de crom (VI)*, CrO_3, se obține sub formă de cristale aciculare, colorate în roșu închis, $d = 2{,}70$ g/cm³, *pt* 197 °C, $\Delta H = -138{,}4$ kcal/mol, la tratarea unei soluții concentrate de cromați sau dicromați alcalini cu H_2SO_4 conc.

Este puțin stabil, la încălzire pune în libertate oxigen și se transformă final în Cr_2O_3. Are *caracter* de *anhidridă* a acidului cromic (VI) și dicromic, neizolați și *caracter oxidant*. De fapt CrO_3 poate fi considerat ca anhidridă a acizilor de tipul $H_2Cr_nO_{3n+1}$, cunoscuți numai în soluție apoasă sau sub formă de săruri.

2. *Cromații*, de tipul $M^I_2CrO_4$, sînt colorați în galben, stabili în soluții neutre sau alcaline; solubili în apă sînt numai cei ai metalelor alcaline și de amoniu.

Ionul CrO_4^{2-} prin acidulare trece ușor în $Cr_2O_7^{2-}$, trecere însoțită de schimbarea culorii de la galben la galben-portocaliu; la alcalinizare reacția are loc în sens invers.

$$2K_2CrO_4 + H_2SO_4 \rightarrow K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O; \quad K_2Cr_2O_7 + 2KOH \rightarrow 2K_2CrO_4 + H_2O$$

Au caracter puternic oxidant în soluții acide și mai slab în cele bazice.

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad E_0 = 1{,}33 \text{ V};$$

$$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \rightarrow Cr(OH)_3 + 5OH^- \qquad E_0 = -0{,}13 \text{ V}.$$

Oxidează în mediu de acid sulfuric, agenții reducători la *NO* superioare.

În soluție apoasă cromații alcalini au o reacție alcalină, din cauza formării ionului CrO_4H^-, puțin disociat ($K_{a_2} = 3 \cdot 10^{-7}$), iar dicromații o reacție acidă:

$$CrO_4^{2-} + HOH \rightarrow HCrO_4^- + HO^-; \quad Cr_2O_7^{2-} + HOH \rightarrow 2HCrO_4^- \rightleftarrows 2H^+ + 2CrO_4^{2-}$$

Cromații alcalini se obțin industrial și în laborator conform reacțiilor:

$$4Cr_2O_3 \cdot FeO + 8Na_2CO_3 + 7O_2 \rightarrow 8Na_2CrO_4 + 8CO_2 + 2Fe_2O_3$$

$$2Cr_2O_3 \cdot FeO + 7KNO_3 + 4Na_2CO_3 \rightarrow 4Na_2CrO_4 + Fe_2O_3 + 7KNO_2 + 4CO_2$$

Ionul CrO_4^{2-} și $Cr_2O_7^{2-}$ sînt analogi cu ionul SO_4^{2-}, respectiv $S_2O_7^{2-}$; structura unor anioni ai Cr(VI) este dată în figura 27.6.

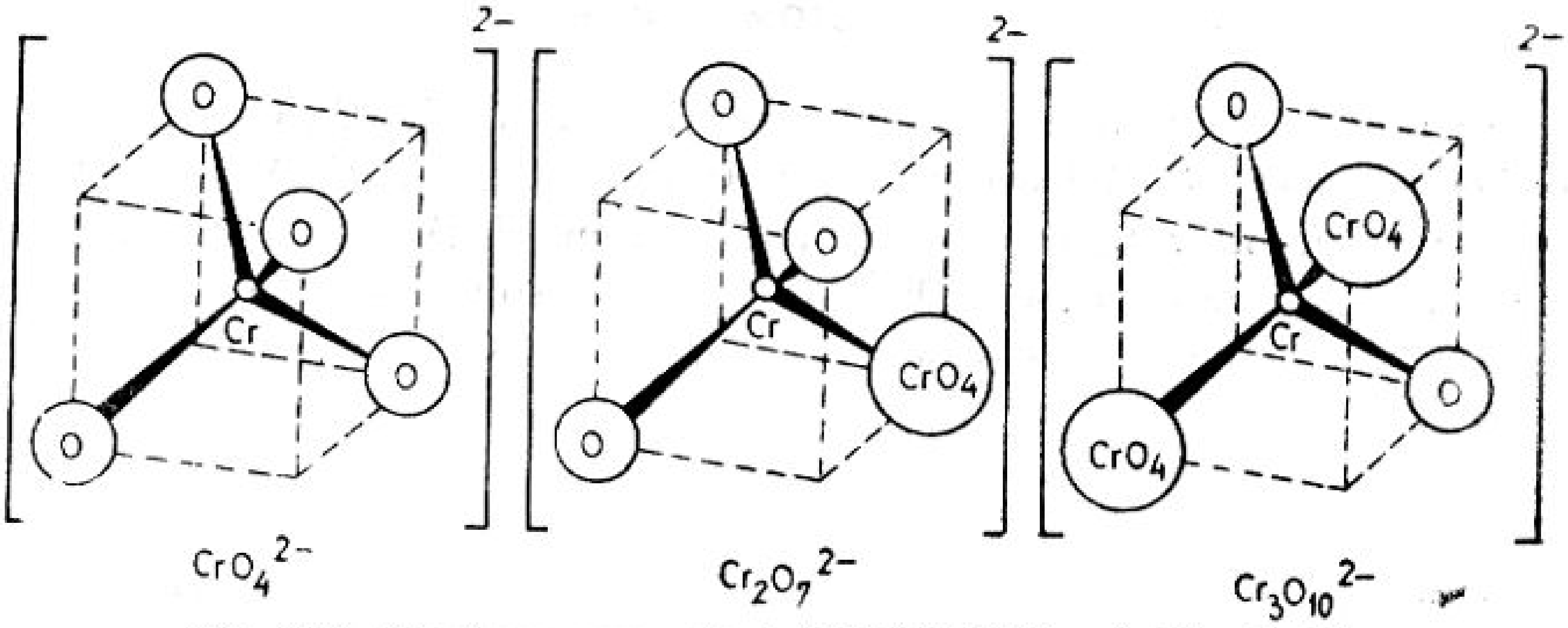


Fig. 27.6. Structura unor anioni ai Cr(VI) CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, $Cr_3O_{10}^{2-}$.

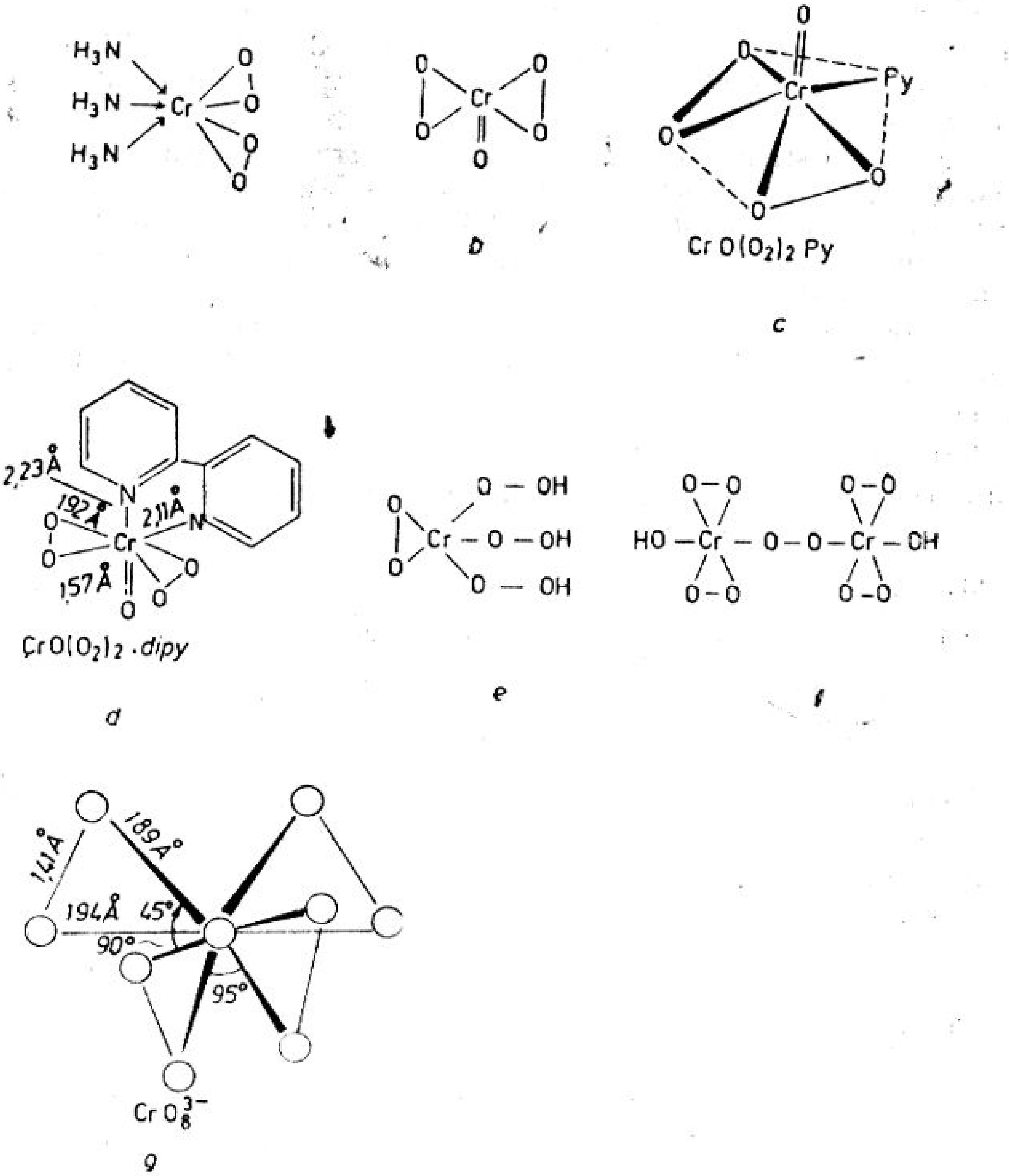


Fig. 27.7. Structura unor compuși peroxidici ai cromului:

a — $Cr(O_2)_2 \cdot 3NH_3$; *b* — $CrO(O_2)_2$; *c* — $CrO(O_2)_2 \cdot Py$; *d* — $CrO(O_2)_2 \cdot dipy$; *e* — $H_3CrO_8^{3-}$; *f* — $H_2Cr_2O_{11}$, și *g* — CrO_8^{3-}.

27.2.6. COMBINAȚIILE PEROXIDICE ALE Cr (IV), (V) ȘI (VI)

Se cunoaște $Cr(O_2)_2$, nestabil, stabilizat sub formă de amoniacat, figura 27.7, *a*, $CrO(O_2)_2$, stabilizat cu ajutorul piridinei, (figura 27.7, *b* și 27.7, *c*) *acidul peroxocromatic* (V), H_3CrO_8, colorat în roșu și *peroxocromații* (V) (figura 27.7, *e*), *acidul peroxocromic* (VI), $H_2Cr_2O_{12}$ (fig. 27.7, *f*) și *peroxocromații* (VI), $Cr_2O_{12}^{2-}$, colorați în albastru.

Peroxizii au caracter oxido-reducător ca și apa oxigenată, în timp ce peroxocromații au numai caracter oxidant puternic, atît în mediu acid cît și în mediu alcalin.

$$Cr_2O_{12}^{2-} + 8H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 4H_2O + 4O_2; \quad Cr_2O_{12}^{2-} + 2HO^- \rightarrow 2CrO_4^{2-} + H_2O + 5/2O_2;$$

$$CrO_8^{3-} + 6H^+ \rightarrow Cr^{3+} + 3H_2O + 5/2O_2; \quad 2CrO_8^{3-} + H_2O \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 2OH^- + 7/2O_2$$

Structura lor este indicată în figura 27.7.

27.2.7. CROMUL (I), (0), (–I) ȘI (–II)

Combinațiile Cr(I, O, –I și –II) sînt puțin stabile și se întîlnesc numai sub formă de combinații complexe (tabelul 27.1).

28

MANGANUL, $3d^54s^2$

28.1. CARACTERIZARE GENERALĂ

Manganul, *bioelement esențial organismelor vii*, formează compuși cu *NO* variabile de la –III la VII (tabelul 28.1).

Tabelul 28.1

Stările de oxidare și configurația spațială a compușilor manganului

NO	*NC*	*Configurație spațială*	*Exemple*
Mn(–III)	4	Tetraedru	$Mn(NO)_3CO$
Mn(–II)	4 sau 6	Pătratic	[Mn(ftalocianină)]$^{2-}$
Mn(–I)	5	Bipiramidă trigonală	$[Mn(CO)_5]^-$
	4 sau 6	Patratic	[Mn(ftalocianină)]$^-$
Mn(O)	6	Octaedru	$[Mn_2(CO)_{10}]$
Mn(I), d^6	6	Octaedru	$[Mn(CO)_5Cl]$; $[Mn(CN)_6]^{5-}$

NO	NC	Configurație spațială	Exemple
Mn(II), d^5	4	Tetraedru	$[MnCl_4]^{2-}$, $MnBr_2(OPR_3)_2$
	4	Patratic	$[Mn(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$
	6	Octaedru	$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, $[Mn(SCN)_6]^{4-}$
	7	Structura NbF_7^{2-}	$[Mn(EDTA)H_2O]^{2-}$
	8	Dodecaedru	$(Ph_4As)_2Mn(NO_3)_4$
Mn(III), d^4	5	Piramidă pătratică	(dipy H_2) $[MnCl_5]$
	6	Octaedru	$[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$
Mn(IV), d^3	6	Octaedru	MnO_2, $MnCl_6^{2-}$
Mn(V), d^2	4	Tetraedru	MnO_4^{3-}
Mn(VI), d^1	4	Tetraedru	MnO_4^{2-}
Mn(VII), d^0	3	Planar	MnO_3^+
	4	Tetraedru	MnO_4^-, MnO_3F

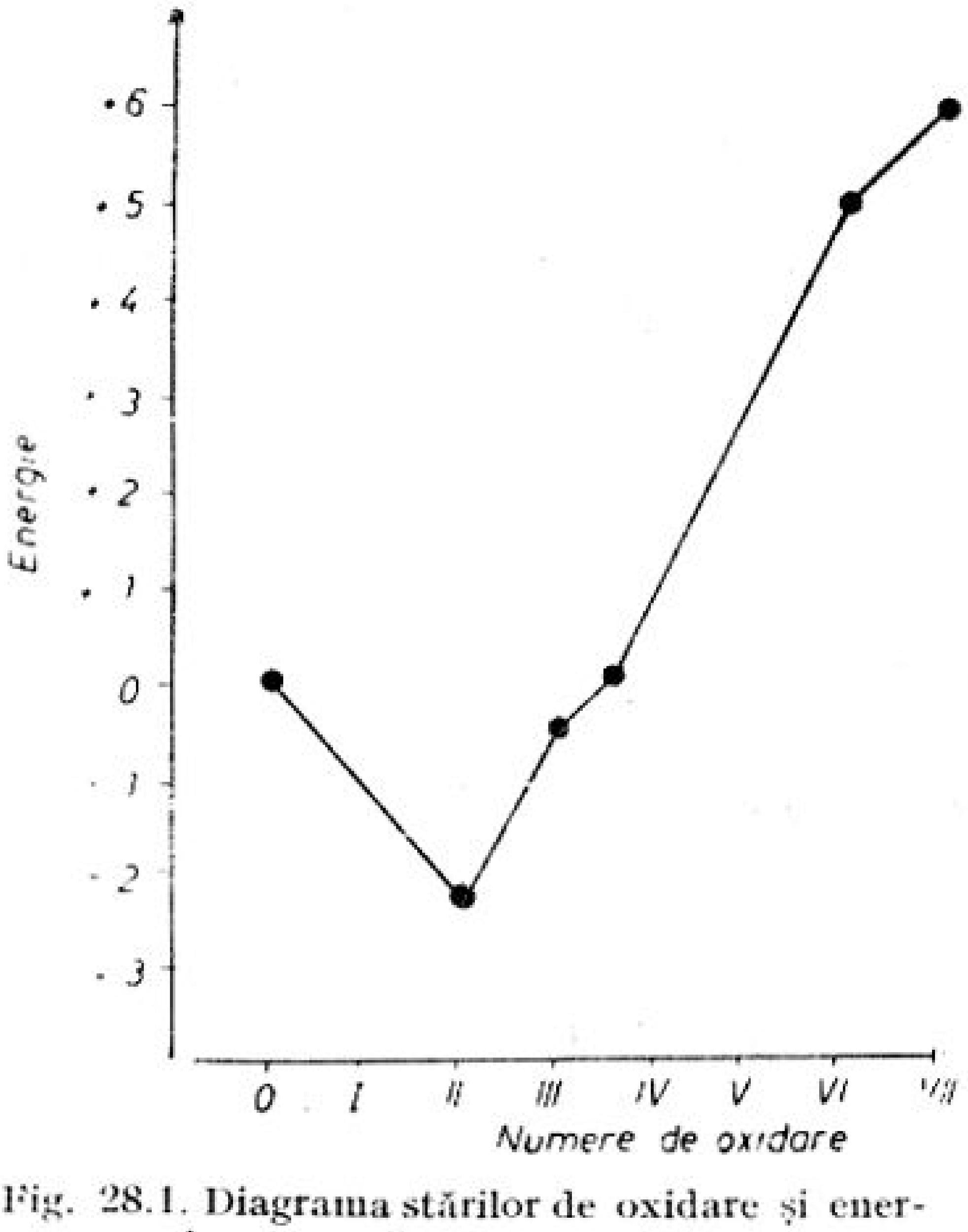


Fig. 28.1. Diagrama stărilor de oxidare și energia compușilor manganului.

Din diagrama stărilor de oxidare și a energiei, (fig. 28.1) se observă că Mn(II) *constituie cea mai stabilă stare de oxidare* în chimia acestui element. Mn(VII) are un *caracter puternic oxidant*, iar stările de oxidare intermediare manifestă *caracter oxido-reducător*, fiindu-le caracteristice *reacțiile de disproporționare*.

Manganul funcționează drept cation monoatomic în Mn^{2+} și Mn^{3+}, în timp ce la *NO* superioare de la IV la VII se întîlnește numai sub formă de oxoanioni: MnO_3^{2-}, brun, MnO_4^{3-}, albastru, MnO_4^{2-}, verde și MnO_4^- violet. Se observă că pe măsură ce *NO* crește, scade domeniul de existență al cationilor și crește cel al anionilor. Astfel Mn^{2+} este stabil în mediu

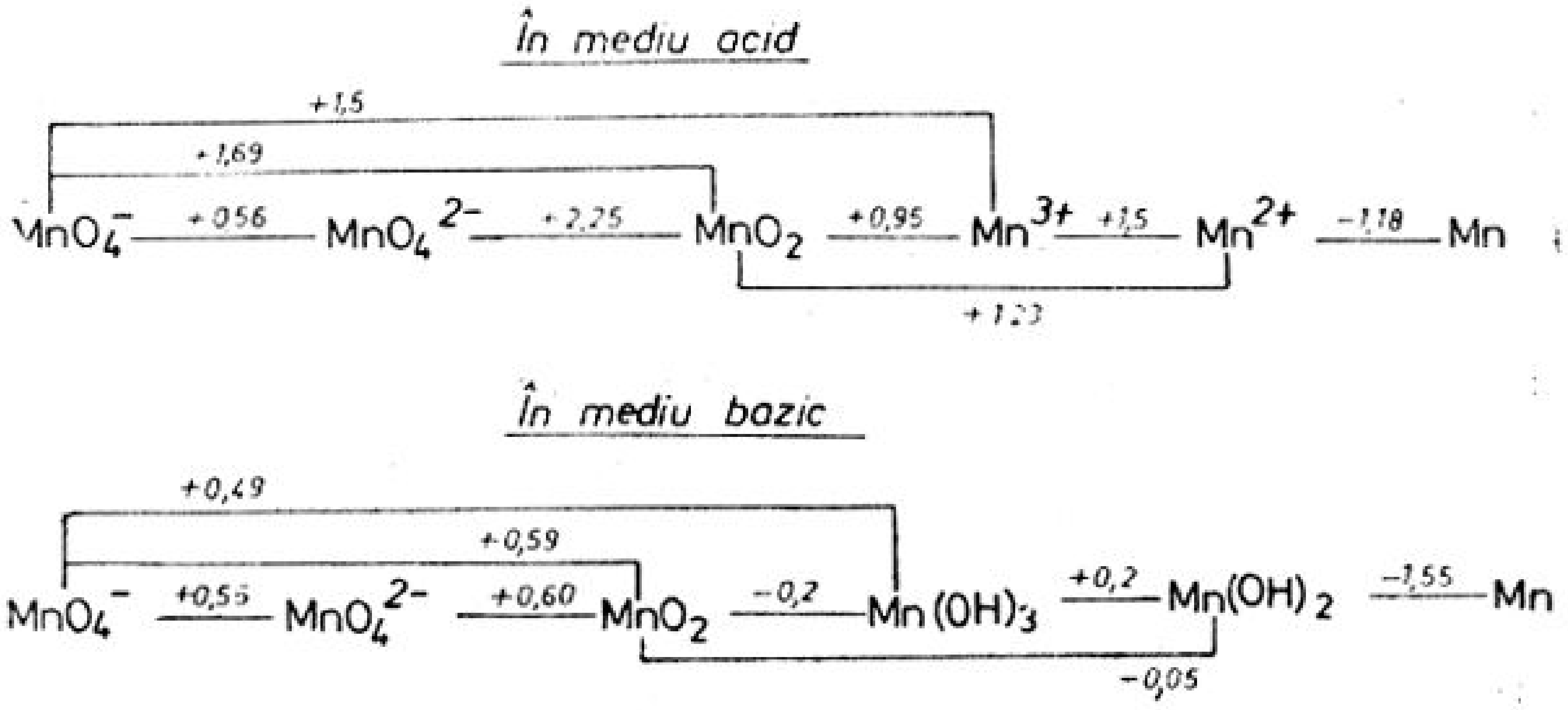


Fig. 28.2. Potențialele standard de reducere ale manganului în soluție acidă și bazică.

neutru, acid și bazic, Mn^{3+} numai în mediu puternic acid, iar Mn(IV) este insolubil în mediu acid; Mn(V și VI) sînt stabili numai în mediu alcalin puternic, iar Mn(VII), în toate domeniile de *p*H.

Potențialele standard de reducere ale Mn în soluție acidă și bazică, la toate *NO*, se poate urmări în figura 28.2.

28.2. COMBINAȚIILE MANGANULUI

28.2.1. MANGANUL (II), d^5

Ionul Mn^{2+} constituie starea de oxidare cea mai stabilă a Mn. În soluții apoase neutre sau acide există sub forma ionului hexahidratat, $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, colorat în roz, stabil, rezistent la oxidare; oxidanți foarte puternici ca: ozonul (15.4), xenații (12.2), PbO_2, $KBiO_3$ în prezența HNO_3 oxidează Mn(II), chiar în mediu acid la Mn(VII):

$$2Mn(NO_3)_2 + 5KBiO_3 + 16HNO_3 \rightarrow 2HMnO_4 + 5Bi(NO_3)_3 + 5KNO_3 + 7H_2O$$

$$2MnSO_4 + 5PbO_2 + 6HNO_3 \rightarrow 2HMnO_4 + 3Pb(NO_3)_2 + 2PbSO_4 + 2H_2O.$$

Ionul Mn^{2+} este oxidat de $S_2O_8^{2-}$ în prezența Ag^+, catalizator, la MnO_4^-, și la MnO_2, în absența catalizatorului (9.5.1.3).

În soluție alcalină, Mn^{2+} este oxidat ușor, chiar de către oxigenul din aer, la acid manganos (dioxid de mangan hidratat), colorat în brun, care formează cu excesul de $Mn(OH)_2$ manganit de mangan (II), brun: $Mn(OH)_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow MnO(OH)_2$.

Prin topire oxidantă alcalină (KNO_3, $KClO_3$, Na_2O_2 + MeOH sau Me_2CO_3 (Me = Na, K), Mn(II) este oxidat la Mn(VI), colorat în verde:

$$MnSO_4 + 2KNO_3 + 2K_2CO_3 \rightarrow K_2MnO_4 + 2KNO_2 + K_2SO_4 + 2CO_2.$$

Ionul Mn^{2+} se aseamănă cu Mg^{2+} prin comportarea analoagă a $Mn(OH)_2$, $MnCO_3$, MnC_2O_4 și $MnHPO_4$ și cu ionul Fe^{2+}, în ceea ce privește stabilitatea în mediu acid, a oxidabilității și tendinței de a forma combinații complexe.

Sărurile Mn(II) sînt solubile, exceptînd: $MnCO_3$, MnS, $Mn_3(PO_4)_2$, $MnNH_4PO_4$, $Mn(IO_3)_2$, MnC_2O_4, etc.

Ionul Mn^{2+} este paramagnetic și are o tendință inferioară Fe(II), Co(II), Ni(II) și Cu(II) de a forma combinații complexe.

Clorura de mangan (II), $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, conține unități ale izomerului cis-$MnCl_2 \cdot (H_2O)_4$ în timp ce $MnCl_2 \cdot 2H_2O$, are o structură de polimer în lanț.

28.2.2. MANGANUL (III), d^4

Ionul Mn^{3+} este colorat în roșu-violet, paramagnetic, nestabil și cu caracter oxidant și tendință mare de disproporționare.

$$2Mn^{3+} + 2H_2O \rightarrow Mn^{2+} + MnO_2 + 4H^+$$

În soluție Mn^{3+} poate fi stabilizat de anionii SO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, $P_2O_7^{4-}$; se aseamănă cu Fe^{3+} prin tendința de hidroliză, caracterul oxidant și formarea de combinații complexe similare.

Combinațiile Mn(III) se obțin prin oxidarea menajată a compușilor Mn(II), sau prin reducerea în mediu acid, a compușilor cu *NO* superioare.

$$4Mn^{2+} + 8H^+ + MnO_4^- \rightarrow 5Mn^{3+} + 4H_2O$$

Oxidul de mangan (III), Mn_2O_3 și oxihidroxidul MnO(OH) formează minereuri în natură (tabelul 24.1).

28.2.3. MANGANUL (IV), d^3

Manganul IV formează un număr redus de combinații, în care întîlnim cationul Mn^{4+} (MnO_2, MnF_4, $Mn(SO_4)_2$, anionii MnO_3^{2-}, $Mn_2O_5^{2-}$ și complecșii anionici de tipul $[MnX_5]^-$, $[MnX_6]^{2-}$. Deoarece ionul Mn(IV) este *puțin stabil* și hidrolizează ușor cu separarea de MnO_2, sărurile Mn(IV), obținute prin acțiunea acizilor sau bazelor asupra MnO_2, se pot separa numai din solvenți neapoși. Sub formă de complecși anionici Mn(IV) este mai stabil. Au un *caracter oxido-reducător, predominînd caracterul oxidant* și se reduc ușor la Mn(V).

Dioxidul de mangan, MnO_2, cel mai stabil compus al Mn(IV), formează în natură minereul p i r o l i z i t ă. Se poate obține prin oxidarea Mn(II) cu: Cl_2, Br_2, NaClO, H_2O_2, HNO_3 etc., hidroliza sărurilor Mn(IV) sau reducerea Mn(VI, VII), în mediu neutru.

Încălzit între 580–620°C trece în Mn_2O_3, iar între 950–1100°C în Mn_3O_4; are un caracter amfoter și un caracter oxido-reducător, predominînd caracterul oxidant. Astfel hidratat formează cu bazele tari *manganiți*, de tipul $Me_2^IMn_nO_{2n+1}$, iar cu acizii, sărurile Mn(IV), puțin stabile; $CaMnO_3$ este utilizat la prepararea Cl_2 prin oxidarea HCl (procedeul Weldon). Topituri oxidante alcaline, Cl_2 în mediu alcalin, peroxosulfații etc., oxidează MnO_2, la MnO_4^{2-}, colorați în verde.

28.2.4. MANGANUL (V), d^2

Starea de oxidare *V*, Mn(V) se cunoaște sub forma anionului manganat (V), MnO_4^{3-}, colorat în albastru, stabil numai în mediu puternic alcalin, la rece, și a unor *hexafluoromanganați*, $[MnF_6]^-$, ușor hidrolizabile.

Se poate obține pe cale uscată (*a*) sau pe cale umedă (*b*), conform reacțiilor:

$$MnO_2 + NaNO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_3MnO_4 + NO + H_2O \quad (a)$$

$$2KMnO_4 + 2Na_2SO_3 + 6NaOH \rightarrow 2Na_3MnO_4 + 2Na_2SO_4 + 2KOH + 2H_2O \quad (b)$$

Ionul MnO_4^{3-} se descompune ușor printr-o reacție de disproporționare:

$$Na_3MnO_4 + Na_3MnO_4 \rightarrow Na_2MnO_4 + MnO_2 + 2Na_2O$$

28.2.5. MANGANUL (VI), d^1

Starea de oxidare VI, Mn(VI) se întîlnește numai sub formă de manganați (VI) ai metalelor alcaline, $Me_2^IMnO_4$, solubili și hidratați cu 4–8 H_2O sau alcalino-pămîntoși, mai greu solubili, colorați în verde, stabili numai în stare anhidră sau în soluții puternic alcaline. Se pot obține prin topirea

MnO_2 cu hidroxizi sau carbonați alcalini, în prezența aerului sau a unui oxidant ($KClO_3$, KNO_3, Na_2O_2 etc.)

$$MnO_2 + 2KOH + 1/2O_2 \rightarrow K_2MnO_4 + H_2O; \quad 3MnO_2 + KClO_3 + 6KOH \rightarrow 3K_2MnO_4 + KCl + 3H_2O$$

În soluții acide, neutre sau chiar slab alcaline suferă o reacție de disproporționare:

$$3K_2MnO_4 + 4H^+ \rightarrow 2KMnO_4 + MnO_2 + K^+ + 2H_2O$$

$$3K_2MnO_4 + 2H_2O \rightleftarrows 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH$$

Echilibrul ultimei reacții este deplasat spre stînga în exces de KOH. Compușii Mn(VI) *au caracter oxido-reducător*, oxidîndu-se la Mn(VII) sau reducîndu-se la MnO_2, în mediu alcalin, sau la Mn^{2+} în mediu acid. Ionul MnO_4^{2-}, paramagnetic, cu hibridizare d^3s, este izomorf cu SO_4^{2-}.

28.2.6. MANGANUL (VII), d^0

În starea de oxidare VII, manganul se întîlnește în *heptoxidul de mangan* Mn_2O_7, analog cu Cl_2O_7, *în acidul manganic (VII) (acid permanganic)*, $HMnO_4 \cdot 2H_2O$, în *manganații (VII) (permanganați)*, MnO_4^-, izomorfi cu $HClO_4$ și perclorații, ClO_4^- și în MnO_3F. În stare solidă MnO_4^- au o stabilitate termică inferioară ClO_4^-, iar în soluție un caracter oxidant puternic superior ClO_4^-.

Heptoxidul de mangan, Mn_2O_7, obținut conform reacției:

$$2KMnO_4 + 2H_2SO_4 \rightarrow Mn_2O_7 + 2KHSO_4 + H_2O$$

este un ulei dens, verde-brun, $d = 2,4$ g/cm³, pt $-20°$, care emite vapori violeți la 40—50°C, descompunîndu-se cu explozie în MnO_2 și oxigen. Are caracter de anhidridă a $HMnO_4$ și un caracter oxidant puternic.

Manganatul (VII) (permanganatul) de potasiu, $KMnO_4 \cdot 3H_2O$, se prepară sub formă de cristale violete, solubile în apă, prin oxidarea K_2MnO_4, (obținut din MnO_2 (28.2.5)), pe cale chimică sau electrochimică. conform reacțiilor 1, 2, respectiv 3.

$$2K_2MnO_4 + Cl_2 \rightarrow 2KMnO_4 + 2KCl \quad (1)$$

$$3K_2MnO_4 + CO_2 \rightarrow 2KMnO_4 + MnO_2 + 2K_2CO_3 \quad (2)$$

$$2K_2MnO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{electroliză}} 2KMnO_4 + H_2 + 2KOH \quad (3)$$

Permanganatul de potasiu are un *caracter puternic oxidant;* în mediu acid este redus la Mn(II), colorat în roz slab, în mediu neutru la Mn(IV) în MnO_2, colorat în brun, iar în mediu alcalin la Mn(VI), colorat în verde:

$$MnO_4^- + 5e + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O; \quad E_0 = 1,51 \text{ V la } pH = 0$$

$$MnO_4^- + 3e + 4H^+ \rightarrow MnO_2 + 2H_2O; \quad E_0 = 1,23 \text{ V la } pH = 0$$

$$4MnO_4^- + 4OH^- \rightarrow 4MnO_4^{2-} + O_2 + 2H_2O; \quad E_0 = 0,564 \text{ V}.$$

În mediu de acid sulfuric oxidează agenții reducători la *NO* superioare.

28.2.7. STĂRI DE OXIDARE INFERIOARE ALE MANGANULUI

Manganul (I), (O), (—I), (—II) și (—III) se întîlnește numai în combinații complexe (tabelul 28.1)

29

FERUL, $3d^6 4s^2$

29.1. METALURGIE ŞI ALOTROPIE

Ferul brut sau fonta, aliaj de fer cu carbon, se prepară în cuptoare înalte sau furnale (fig. 29.2), prin reducerea oxizilor de fer cu cocs la o temperatură ridicată, conform schemei generale, indicate în figura 29.2.

Metal alb-cenuşiu, ferul formează 4 modificaţii alotropice: α, β, γ, δ a căror stabilitate şi sistem cristalin este indicat în figura 29.3.

29.2. COMBINAŢIILE FERULUI

Ferul, *bioelement esenţial organismelor vii,* formează compuşi cu *NO*: II, O, I, II, III, IV şi VI. La *NO* inferioare II şi III, ferul manifestă caracter metalic, compuşii respectivi au caracter ionic şi sînt frecvent întîlniţi şi stabili. De altfel combinaţiile Fe^{3+} ($3d^5$) sînt cele mai stabile.

La NO superioare, IV, V, VI, ferul manifestă ca şi cromul şi manganul, caracter nemetalic, formînd compuşi covalenţi, care conţin anionii FeO_3^{2-} sau FeO_4^{4-}, FeO_4^{3-}, respectiv FeO_4^{2-}, colorat în roşu violet, cu stabilitate redusă şi cu caracter oxidant puternic, care creşte cu *NO*.

Ferul manifestă o *tendinţă* accentuată *de a coordina, ioni, atomi* sau *molecule* cu perechi de electroni neparticipanţi, astfel încît să ajungă la un $NAE = 36$, corespunzător Kr.

Stările de oxidare şi configuraţiile spaţiale ale compuşilor ferului sînt redate în tabelul 29.1.

Tabelul 29.1

Stările de oxidare şi configuraţia spaţială a compuşilor fierului

NO	*NC*	*Configuraţia spaţială*	*Exemple*
Fe(−II)	4	Tetraedru	$[Fe(CO)_4]^{2-}$; $Fe(CO)_2(NO)_2$
Fe(O)	5	Bipiramidă trigonală	$Fe(CO)_5$, $Fe(PF_5)_5$
	6	Octaedru	$[Fe(CO)_5H]^+$
Fe(I), d^7	6	Octaedru	$[Fe(H_2O)_5NO]^{2+}$
Fe(II), d^6	4	Tetraedru	$[FeCl_4]^{2-}$, $FeCl_2(PPh_3)_2$
	5	Bipiramidă trigonală	$[FeBr(Me_6\ tren)]Br$
	6	Octaedru	$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$; $[Fe(CN)_6]^{4-}$
	8	Dodecaedru	$[Fe(1,8\text{-nafthidrina})_4](ClO_4]_2$
Fe(III), d^5	3	Trigonală	$Fe[N(SiMe_3)_2]_3$
	4	Tetraedru	$[FeCl_4]^-$;
	5	Bipiramidă pătratică	$Fe(acac)_2Cl$
	5	Bipiramidă trigonală	$[Fe(N_3)_5]^{2-}$
	6	Octaedru	$[Fe(C_2O_2)_3]^{3-}$, $[FeCl_6]^{3-}$ $[Fe(acac)_3]$
	7	Bipiramidă aprox. pentagonală	$[FeEDTA(H_2O)]^-$
	8	Dodecaedru	$[Fe(NO_3)_4]^-$
Fe(IV), d^4	6	Octaedru	$[Fe(diars)_2Cl_2]^{2+}$
Fe(VI), d^2	4	Tetraedru	FeO_4^{2-}

M_6 tren = Tri-(2-dimetilaminoetil) amina, $N(CN_2CN_2N(CH_3)_2)_3$.

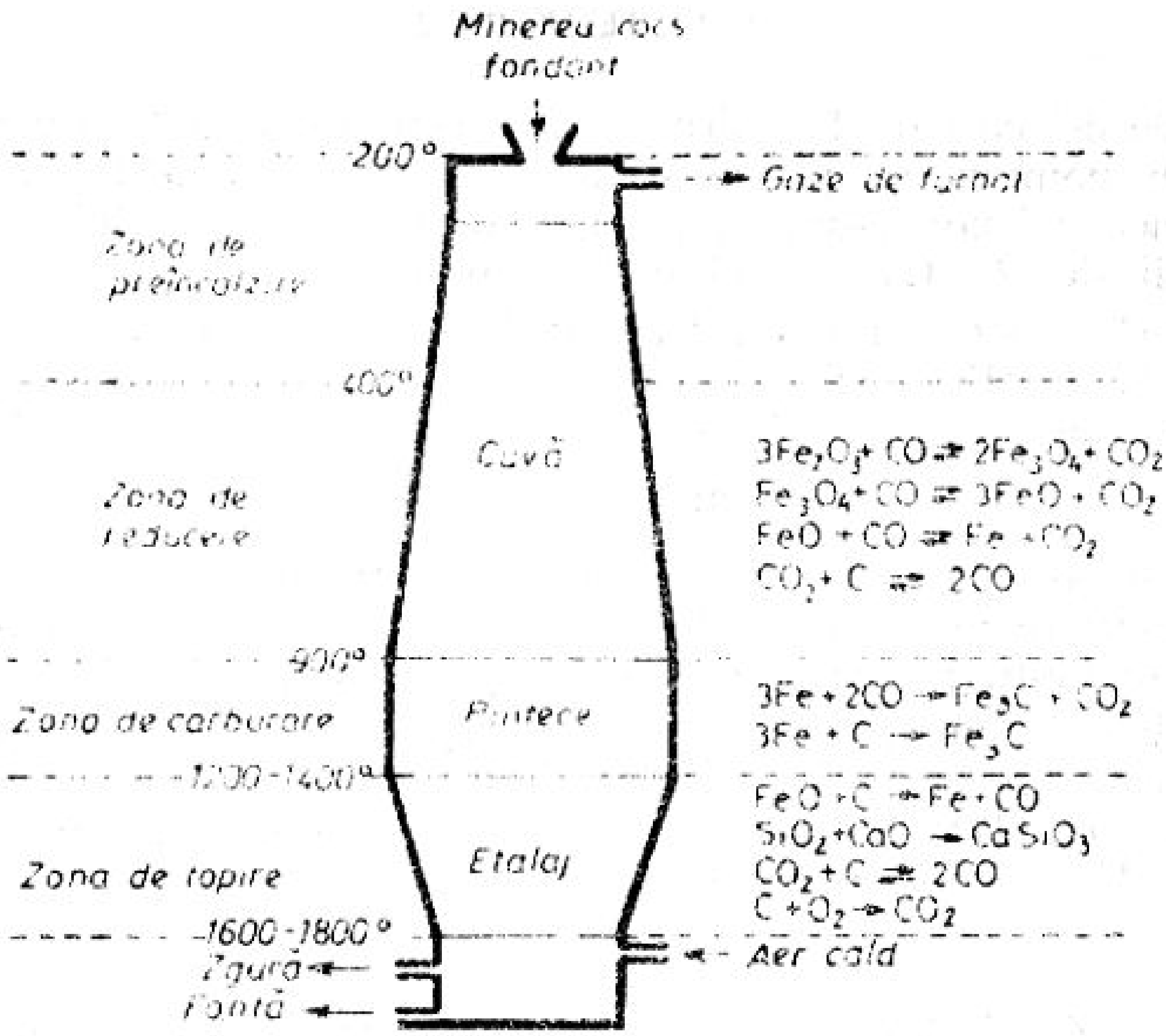


Fig. 29.1. Schema furnalului cu zonele și reacțiile care au loc.

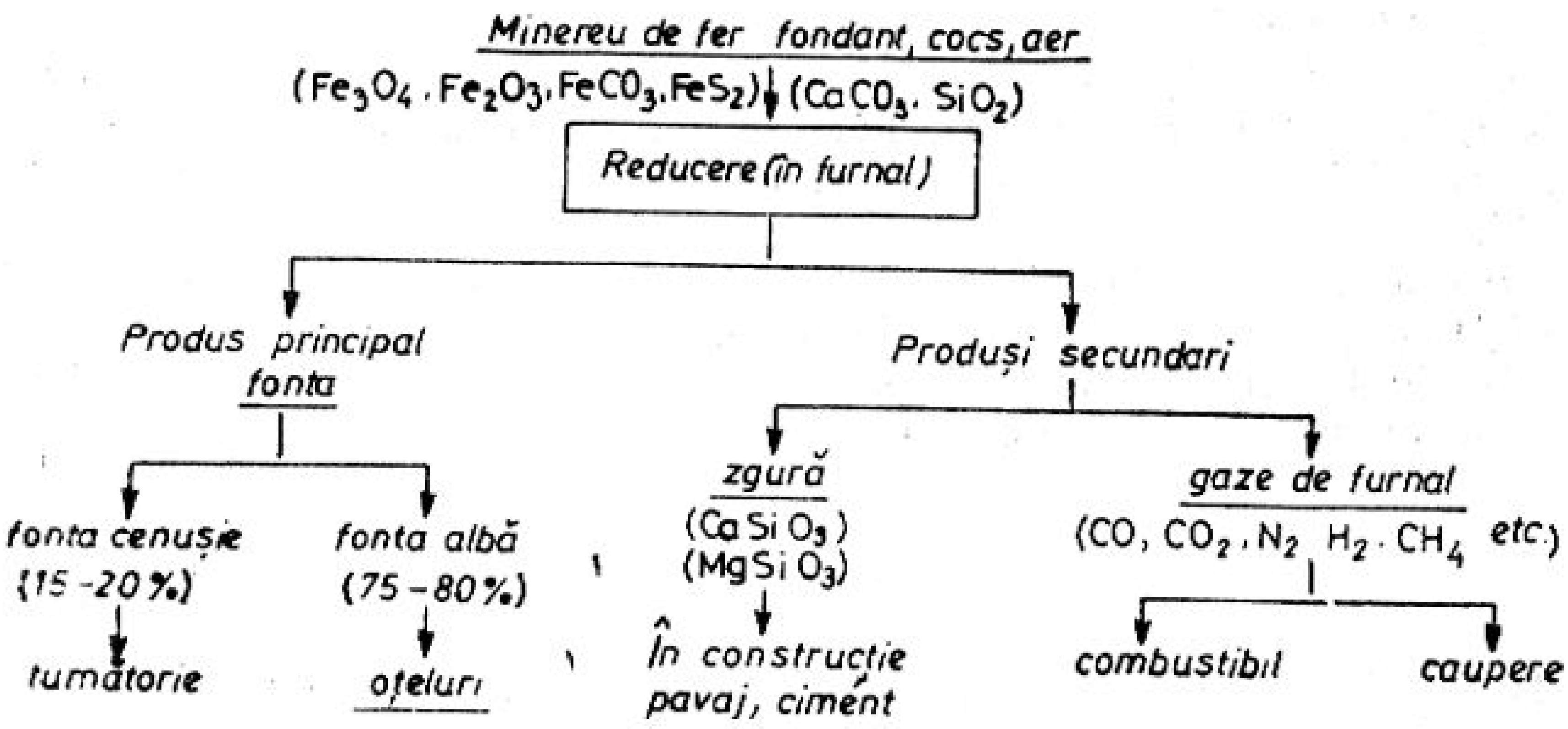


Fig. 29.2. Metalurgia fierului.

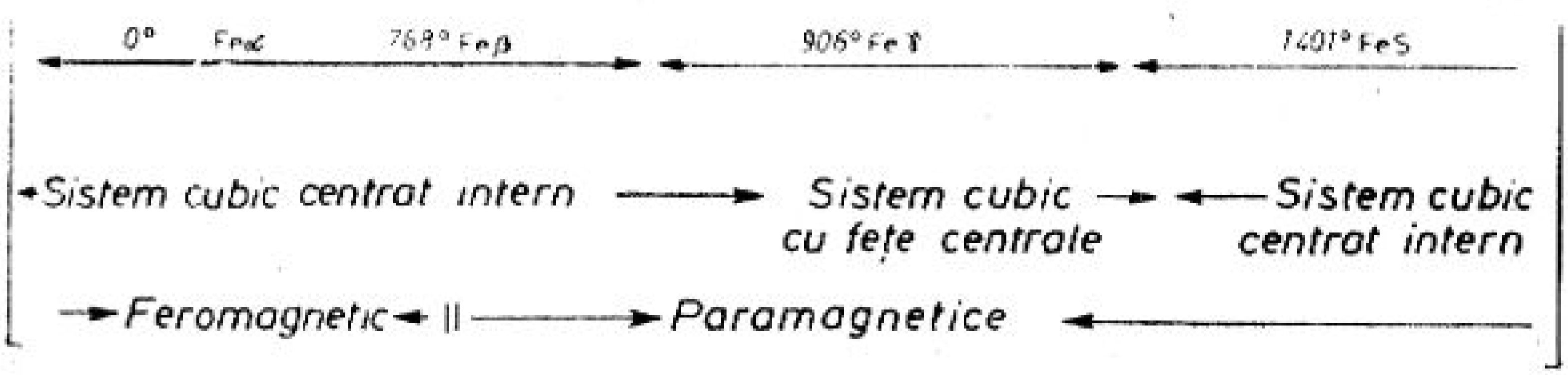


Fig. 29.3. Formele alotropice ale fierului.

29.2.1. FERUL (II), $3d^6$

În starea de oxidare (II), ferul se întîlnește numai sub forma cationului Fe^{2+} atît în compuși simpli cît și în combinații complexe. Se pot obține prin acțiunea acizilor asupra ferului, oxidului, hidroxidului, carbonatului sau sulfurii de fer (II), în absența aerului.

Ionul Fe^{2+}, este paramagnetic, incolor în stare anhidră, verde pal în stare hidratată, $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$. Are un caracter reducător și se oxidează ușor la aer, la Fe^{3+}, atît în stare solidă, cît mai ales în soluție:

$$2Fe^{2+} + 1/2O_2 + 2H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + H_2O, \quad E_0 = 0,46 \text{ V}.$$

Viteza de oxidare este invers proporțională cu $[H^+]$; soluțiile acide pot fi conservate în timp. Astfel în mediu acid Fe^{2+} este oxidat la Fe^{3+} numai de oxidanți puternici ca: $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, Cl_2, NaClO, H_2O_2 etc.

În mediu alcalin oxidarea are loc ușor, deoarece se formează $Fe(OH)_2$, care absoarbe oxigen și se transformă final într-un precipitat roșu-brun de oxid de fer (III) hidratat; intermediar se formează compuși în care există stările de oxidare II și III.

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3.$$

Combinațiile Fe(II) se aseamănă cu cele ale Mn(II), Co(II), Ni(II), în privința stabilității în mediu acid, a oxidării în mediu alcalin și a tendinței de a forma combinații complexe.

Ionul Fe^{2+} absoarbe, în funcție de temperatură și presiune, cantități diferite de oxid de azot (II) și formează $[Fe(NO)_n]^{2+}$, colorat în brun, utilizat în scop analitic.

Oxidul de fer (II) este un *oxid bazic, hidroxidul de fer* (II) are *caracter amfoter*, iar sulfura de fer (II), FeS, se găsește în natură ca *pirotină* și ca disulfură, FeS_2, în *marcasită*, (ortorombică), nestabilă și în *pirită*, (cubică), stabilă.

Clorura de fer (II), $FeCl_2 \cdot 6H_2O$ are o structură transoctaedrică $[FeCl_2(H_2O)_4]\ 2H_2O$ și nu $[Fe(H_2O)_6]Cl_2$.

Sărurile ferului (II) sînt solubile, exceptînd: sulfura, carbonatul, fosfatul și oxalatul și au o comportare normală.

29.2.2. FERUL (III) ($3d^5$)

1. Ionul Fe(III) se întîlnește în săruri simple, sub forma cationului Fe^{3+}, paramagnetic și incolor în stare pură, colorat în soluție de la galben la brun închis, din cauza $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ sau a sărurilor bazice formate, ca urmare a fenomenului de hidroliză. Ionul Fe^{3+} are un caracter slab oxidant, $E_0 = 0,76$ V; în soluție apoasă este hexahidratat și deși stabil manifestă o tendință mare de a hidroliza și a forma combinații complexe:

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} \underset{-H_3O^+}{\overset{+H_2O}{\rightleftharpoons}} [Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} \underset{-H_3O^+}{\overset{+H_2O}{\rightleftharpoons}} [Fe(H_2O)_4(OH)_2]^{+}$$

si probabil

$$2[Fe(H_2O)_6]^{3+} \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_4(OH)_2Fe(H_2O)_4]^{4+} + 2H^+$$

La pH 2—3 se pot forma specii mai condensate, iar final, geluri coloidale, brune, de tipul, $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$.

Sărurile solubile ale Fe(III) formează cu ionii tiocianat o colorație roșie sînge, datorită formării tiocianatului de fer (III), $Fe(SCN)_3$ și a unor ioni complecși, printre care, $[Fe(SCN)_6]^{3-}$; reacția este foarte sensibilă și este utilizată în scop analitic. Colorația nu se formează în prezență de fluoruri, tartrați, citrați, etc.

2. *Oxidul de fer (III)* se aseamănă cu Al_2O_3; se cunoaște α-Fe_2O_3 *(hematita)*, foarte stabilă, cu structură hexagonală și γ-Fe_2O_3, cubică, instabilă, ce poate fi obținută prin deshidratarea blîndă a oxihidroxidului. Nu există un hidroxid de fer (III) care să corespundă cu formula $Fe(OH)_3$.

La acțiunea hidroxizilor, carbonaților alcalini sau a amoniacului asupra soluțiilor sărurilor Fe(III), se formează un produs gelatinos, brun-roșcat, a cărui conținut în apă este mai mare decît cel corespunzător formulei hidroxidului; deshidratarea lui decurge în mod continuu pînă se ajunge la compoziția FeO(OH). Din această cauză produșii obținuți la precipitarea sărurilor Fe(III) cu hidroxizi alcalini sau de amoniu, sînt considerați ca $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$. Proaspăt precipitat oxidul feric hidratat, adsoarbe ușor ioni din soluție, din care cauză se folosește ca antidot în intoxicații cu arsen; prin spălare îndelungată $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ formează o soluție coloidală roșie sînge. Are un *caracter amfoter inferior* $Al(OH)_3$ și se dizolvă în acizi cu formarea sărurilor Fe(III) și în hidroxizi alcalini concentrați formînd *hidroxoferații* (III): $[Fe(OH)_4]^-$, $[Fe(OH)_6]^{3-}$, izolați sub formă de *feriți*, Me FeO_2.

3. *Oxo-hidroxidul de fer (III)*, FeO(OH) se găsește în natură în două modificații cristaline: *goethita* (α), izomorfă cu diasporul și *lipidocrocita* (γ), cu rețeaua *boemitei*, fiind identică cu rugina obișnuită; ambele au rețele stratificate unite prin legături de hidrogen și *limonita*, amorfă în aparență.

4. *Oxidul de fer II și III*, Fe_3O_4, formează minereul *magnetita;* este un oxid mixt, $FeO \cdot Fe_2O_3$, colorat în negru, *pt* 1540°C, insolubil în acizi, feromagnetic, foarte stabil și rezistent la agenți chimici, cu o structură tip spineli. Oxizii și hidroxizii ferului (III), transformările și reacțiile lor cu combinațiile corespunzătoare ale Fe(II) sînt indicate în figura 29.4.

5. *Clorura de fer (III)*, $FeCl_3$, anhidră formează cristale romboedrice de culoare roșie-brună, *pt* 300°C; în stare de vapori există ca dimer, Fe_2Cl_6, cu o structură analoagă Al_2Cl_6 (22.2.2.3); peste 750°C disociază în molecule $FeCl_3$.

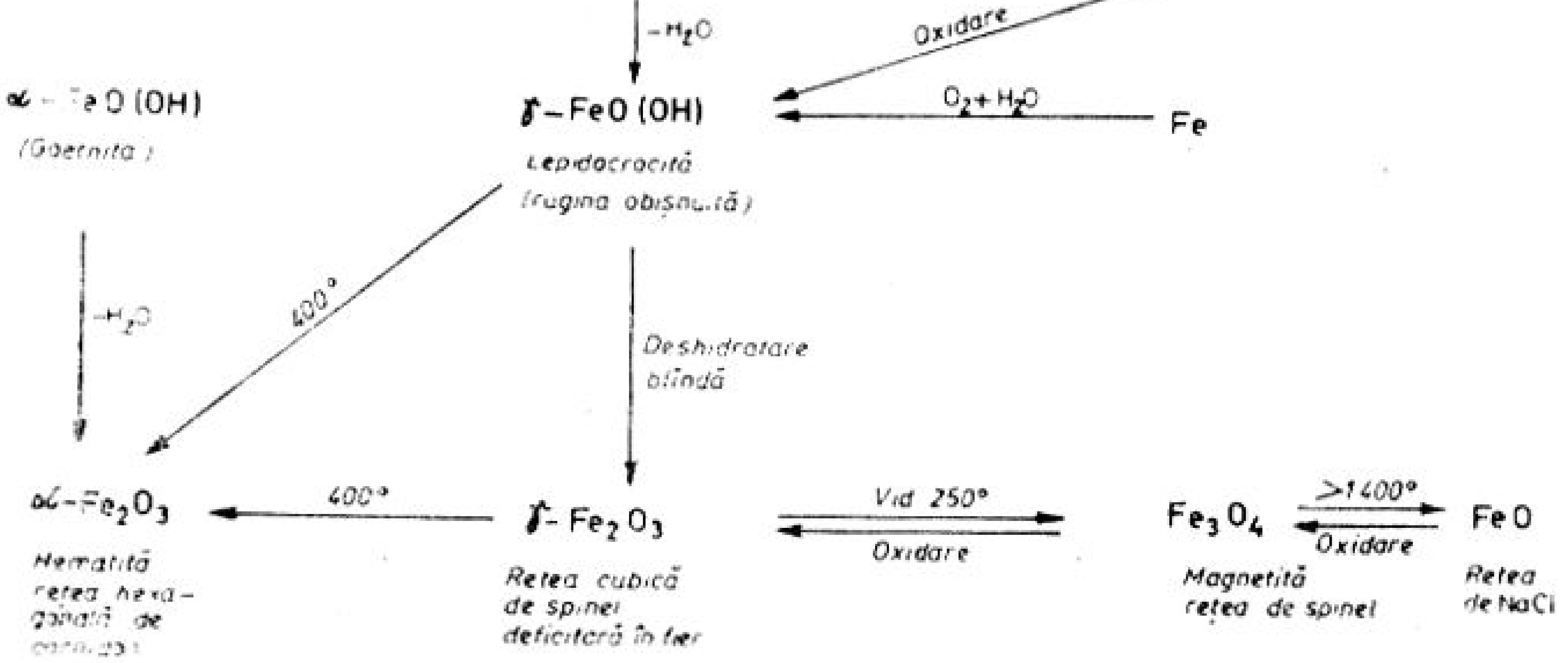


Fig. 29.4. Transformările oxizilor și hidroxizilor Fe(III).

Clorura de fer (III) este higroscopică; la aer umed se transformă într-o soluție de culoare brună închisă. În soluție conține ionul $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ și hidrolizează, soluția devenind acidă (9.3.1.2). Are un caracter slab oxidant și formează cu cloruri alcaline, *cloroferați (III)* de tipul Me $[FeCl_4]$.

Se cunoaște și FeF_3 și $FeBr_3$, în timp ce FeI_3 nu poate fi obținută în stare pură, ci numai în echilibru cu FeI_2 și iod, deoarece în soluție apoasă Fe^{3+} și I^-, reacționează cantitativ:

$$Fe^{3+} + I^- \rightarrow Fe^{2+} + 1/2\, I_2$$

Celelalte săruri ale Fe(III) se comportă normal.

29.2.3. FERUL (IV), (V) ȘI (VI)

Ferul în stările de oxidare (IV), (V) și (VI), cu configurația $3d^4$, $3d^3$ respectiv $3d^2$, se cunoaște numai sub formă de *ferați*, FeO_3^{2-} sau FeO_4^{4-}, FeO_4^{3-} respectiv FeO_4^{2-}, puțin stabili, cu caracter oxidant puternic, care crește cu *NO*. Ferații (IV) și (V) în soluții apoase suferă reacții de disproporționare:

$$3Na_4FeO_4 + 5H_2O \rightarrow Na_2FeO_4 + Fe_2O_3 + 10NaOH$$

trecînd în compuși ai Fe(VI) și Fe(III).

Ferații (VI), colorați în roșu-violet, se obțin prin oxidarea chimică sau electrochimică a Fe_2O_3 sau $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$.

$$Fe_2O_3 + KClO_3 + 4KOH \rightarrow 2K_2FeO_4 + KCl + 2H_2O$$

$$2Fe(OH)_3 + 3Cl_2 + 10NaOH \rightarrow 2Na_2FeO_4 + 6NaCl + 8H_2O$$

Ferații (VI) sînt izomorfi cu sulfații, seleniații, cromații și molibdații; în stare uscată sînt stabili pînă la 200°C, după care se descompun în ferați (III) și oxigen;

În soluție alcalină ionul FeO_4^{2-} este relativ stabil, în soluție apoasă sau acidă se descompun după ecuația:

$$2FeO_4^{2-} + 10H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + 3/2\; O_2 + 5H_2O\,;$$

$$4Na_2FeO_4 + 10H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 3O_2 + 8NaOH$$

Ferații sînt oxidanți puternici, superiori permanganaților; oxidează NH_3 la N_2, Cr(III) la CrO_4^{2-}, Mn(II) la MnO_4^-, etc.

29.2.4. COMBINAȚII COMPLEXE ALE FERULUI

Ferul formează un număr redus de combinații complexe la *NO* inferioare (—II, O, I), mai ales în cazul liganzilor π— acceptori (tabelul 29.1).

Complexul $[Fe(H_2O)_5NO]^{2+}$, colorat în brun, cu $\mu = 3{,}9$ MB și spin maxim, $t_{2g}^5\, e_g^2$, este utilizat la recunoașterea nitriților și nitraților.

Majoritatea complecșilor Fe(II) sînt octaedrici, cu spin minim $(t_{2g}^6\, e_g^0)$ și diamagnetici, în cazul liganzilor cu cîmp puternic, sau cu spin maxim, $(t_{2g}^4\, e_g^2)$ și paramagnetici, în cazul liganzilor cu cîmp slab (10.5.2).

În analogie cu sistemul redox $Fe^{2+} - 1e^- \rightleftarrows Fe^{3+}$, $E_0 = 0,77$ V, astfel de sisteme se întîlnesc și în cadrul complecșilor Fe(II) și Fe(III) care se deosebesc prin culoare și stabilitate, ca de exemplu:

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + 1e^- \rightleftarrows [Fe(CN)_6]^{4-}, \quad E_0 = 0,36 \text{ V (portocaliu-galben)}$$

$$[Fe(phen)_3]^{3+} + 1e^- \rightleftarrows [Fe(phen)_3]^{2+}, \quad E_0 = 1,14 \text{ V (albastru-roșu)}.$$

Complexul $[Fe(phen)_3]^{2+}$ este utilizat, sub denumirea de *feroină*, ca indicator redox.

1. *Ionul hexacianoferat (II)*, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, colorat în galben, este foarte stabil ($K_{inst} = 10^{-37}$), nu dă nici o reacție caracteristică Fe^{2+} sau CN^-, este netoxic, diamagnetic, cu hibridizare d^2sp^3 și se obține prin acțiunea unui exces de cianuri alcaline asupra Fe^{2+}.

Hexacianoferații (II) ai metalelor alcaline sînt solubili și formează cu sărurile solubile ale metalelor grele, precipitate greu solubile, de obicei, colorate. Astfel ionul, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, formează cu Fe^{3+} un precipitat albastru închis (*albastru de* Berlin — Prusia), utilizat ca pigment:

$$3[Fe(CN)_6]^{4-} + 4Fe^{3+} \rightarrow Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3$$

Grupările CN^- din $[Fe(CN)_6]^{4-}$ pot fi înlocuite parțial cu: NH_3, H_2O, CO, NO_2, NO, obținîndu-se, așa-zisele, *pruso-combinații*, colorate de la galben-deschis la portocaliu. Dintre acestea *pentacianonitrosoferatul (II) de sodiu (nitroprusiatul de sodiu)*, $Na_2[Fe^{II}(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$, substanță cristalină, colorată în roșu, solubilă în apă, diamagnetică, formează, în mediu alcalin, cu ionul SH^- sau S^{2-}, o colorație roșie-portocalie, utilizată în scop analitic, datorită formării, $[Fe^{II}(CN)_5NOS]^{4-}$.

Spre deosebire de Co(II) și Ni(II), ferul (II) are o tendință inferioară de a forma combinații complexe cu structură tetraedrică, de tipul, $[FeX_4]^{2-}$, în cazul cationilor cu raze mari sau de tipul, $[FeL_2X_2]$ și $[FeL_4]^{2+}$, cu liganzi ca $(CH_3)_3N$, Ph_3PO.

Ferul (III) formează un număr mare de combinații complexe cationice, anionice și neelectrolitice, în majoritate cu structură octaedrică.

2. *Ionul hexacianoferat* (III), cu o stabilitate inferioară $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ($K_{inst} = 10^{-44}$), are un caracter oxidant în mediu alcalin:

$$2[Fe(CN)_6]^{3-} + 2OH^- \rightarrow 2[Fe(CN)_6]^{4-} + H_2O + 1/2O_2; \quad E_0 = 0,36 \text{ V}.$$

Cu ionul Fe^{2+} formează un precipitat albastru (*albastru de* Turnbull)

$$2[Fe(CN)_6]^{3-} + 3Fe^{2+} \rightarrow Fe_3^{II}[Fe^{III}(CN)_6]_2$$

Se cunosc și complecși ai ferului (II) cu importanță fiziologică ca hemoglobina, citocromii și fermentul respirator, cu Fe(II) în stare redusă și Fe(III) în stare oxidată.

30

COBALTUL, $3d^7 4s^2$

30.1. CARACTERIZARE GENERALĂ

Cobaltul, *bioelement esențial organismelor vii*, formează combinații cu *NO* variabile, —I, O, I, II, III și IV. Combinațiile cele mai stabile și mai caracteristice sînt cele ale Co(II), pentru cele simple și ale Co(III), pentru cele complexe.

Combinațiile cu *NO* —I, O, I și IV sînt reduse la număr și, mai ales, sub formă de combinații complexe; Co(IV) se întîlnește și în CoO_2 și sub formă de cobaltat (IV), Ba_2CoO_4, nestabili, cu caracter puternic oxidant.

Stările de oxidare și configurațiile spațiale ale compușilor cobaltului sînt date în tabelul 30.1.

Tabelul 30.1

Stările de oxidare și configurația spațială a compușilor cobaltului

NO	*NC*	*Configurația spațială*	*Exemple*
Co(—I)	4	Tetraedru	$[Co(CO)_4]^-$; $Co(CO)_3NO$
Co(o)	4	Tetraedru	$K_4[Co(CN)_4]$; $Co(PMe_3)_4$
Co(I), d^8	4	Tetraedru	$CoBr(PR_3)_3$
	5	Bipiramidă trigonală	$[Co(NCR)_5]^+$
	6	Octaedru	$[Co(dipy)_3]^+$
Co(II), d^7	2	Linear	$Co[N(SiMe_3)_2]_2$
	4	Tetraedru	$[CoCl_4]^{2-}$
	5	Bipiramidă trigonală	$[Co(Me_6\,tren)Br]^+$
	6	Octaedru	$CoCl_2$, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$
	8	Dodecaedru	$[Ph_4As)_2[Co(NO_3)_4]$
Co(III), d^6	6	Octaedru	$[CoF_6]^{3-}$; $[Co(NH_3)_6]^{3+}$
Co(IV), d^5	6	Octaedru	$[CoF_6]^{2-}$
Co(V), d^4	4	Tetraedru	K_3CoO_4

M_6 tren = Tri — (2 — dimetil aminoetil) amina, $N(CH_2CH_2N(CH_3)_2)_3$.

30.2. COMBINAȚIILE COBALTULUI

30.2.1. COBALTUL (II), $3d^7$)

1. *Cobaltul* II se întîlnește sub forma cationului Co^{2+}, mai stabil decît Fe^{2+}, colorat în albastru în stare anhidră și roz, în stare hidratată $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ și în soluții apoase. Prin încălzire treptată, culoarea trece de la roz la albastru.

Sărurile Co^{2+} sînt stabile atît în stare anhidră, cît și în soluții apoase și solubile, exceptînd: sulfura, carbonatul, fosfatul, oxalatul, sărurile bazice.

2. *Oxidul de cobalt (II)*, *pt* 1935 °C are rețea de NaCl și caracter bazic. La încălzire cu Al_2O_3 formează, $CoAl_2O_4$, (*albastru lui* T h é n a r d), cu ZnO, $ZnCoO_2$ (*verdele lui* R i n m a n n), cu MgO (*rozul de cobalt*), cu SnO_2, Co_2SnO_4 *(albastrul de azur)*, utilizați ca pigmenți în industria ceramică și a sticlei.

3. *Hidroxidul de cobalt (II)*, $Co(OH)_2$, $P_S = 2,5 \cdot 10^{-10}$ se obține prin precipitarea soluțiilor apoase ale sărurilor Co(II) cu hidroxizi alcalini, sub forma unui compus albastru (α), nestabil sau roz (β), stabil. Are caracter amfoter superior $Ni(OH)_2$ și formează cu hidroxizii metalelor alcaline *hidroxo-cobaltiți*, $[Co(OH)_4]^{2-}$, $[Co(OH)_6]^{4-}$, colorați în albastru-violet.

4. *Halogenurile cobaltului (II)*, CoX_2 sînt cunoscute, atît în stare anhidră cît și ca hidrați și pot fi obținute prin metode generale.

Clorura de cobalt (II) anhidră este albastră, iar hidrații cu 1, 2, 4 și 6 H_2O sînt colorați în albastru-violet, respectiv roz-violet, roșu și roz. Hexahidratul prin încălzire devine albastru, iar la rece prin absorbția apei atmosferice devine din nou roz *(cerneală simpatică)* fiind utilizată la aprecierea gradului de umiditate al atmosferei. Adăugarea de HCl concentrat sau de cloruri solubile este însoțită de schimbarea culorii soluțiilor de la roz la albastru, ca urmare a trecerii de la $[Co(H_2O)_6]Cl_2$, roză, în $H[CoCl_3(H_2O)_3]$, albastră. Celelalte săruri ale Co(II) au o comportare normală.

5. *Combinațiile complexe ale Co(II)*. Ionul Co^{2+}, $3d^7$, formează un număr deosebit de mare de combinații complexe octaedrice, tetraedrice și chiar plan pătratice, precum și unii cu $NC = 5$.

Datorită diferenței mici de stabilitate între complecșii octaedrici și cei tetraedrici, în multe cazuri se cunosc ambele tipuri cu același ligand, în echilibru, de exemplu: $[Co(Am)_4]^{2+} \rightleftarrows [Co(Am)_6]^{2+}$, ($A = H_2O$, NH_3). Complecșii octaedrici pot fi cu spin înalt ($t_{2g}^5e_g^2$) cu $\mu = 4,4-5,2$ MB sau cu spin minim (t_{2g}^6, e_g^1) cu $\mu = 1,9$ MB, în funcție de cîmpul slab sau puternic al liganzilor (10.5.2).

Complecșii tetraedrici, $[CoX_4]^{2-}$, conțin liganzi anionici monodentați, ca Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, N_3^-, OH^-; sînt colorați în albastru, au spin înalt și momente magnetice cuprinse între 4,4 și 5,2 MB; se cunosc și complecși tetraedrici de tipul CoL_2X_2.

Complecșii plan pătratici conțin ca liganzi anioni monoatomici bidentați ca: dimetilglioxima, o-aminofenolul, ditioacetilacetonatul sau liganzi cu sulf.

Combinațiile complexe ale Co(II) au proprietăți de transportori de oxigen. Astfel soluțiile apoase amoniacale ale sărurilor Co(II) se închid la culoare în prezența oxigenului, datorită formării unor combinații complexe binucleare cu legături peroxidice ca:

$$[(NH_3)_5CoOOCo(NH_3)_5]^{4+} \text{ sau } [(NC)_5CoOOCo(CN)_5]^{6-}.$$

30.2.2. COBALTUL III, $3d^6$

1. Ionul Co^{3+}, colorat în verde, este puțin stabil în soluție apoasă. Potențialul normal al sistemului:

$$[Co(H_2O)_6]^{3+} + 1e^- \rightarrow [Co(H_2O)_6]^{2+}, \quad E_0 = 1,82 \text{ V}$$

indică un caracter puternic oxidant al sărurilor simple de Co(III).

În soluție apoasă ele oxidează instantaneu apa, cu eliberare de oxigen:

$$4Co^{3+} + 2H_2O \rightarrow 4Co^{2+} + O_2 = 4H^+$$

În mediu alcalin Co^{3+} este mai stabil:

$$CoO(OH) + H_2O + 1e^- \rightleftarrows Co(OH)_2 + OH^-, \quad E_0 = 0{,}17 \text{ V}.$$

Se cunoaște: CoF_3 (*pt* 1027°C) și $CoF_3 \cdot 3{,}5H_2O$, agent puternic de fluorurare, $Co_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $CoO(OH)$ și Co_3O_4, analogi cu $FeO(OH)$ și Fe_3O_4. Se dizolvă în HCl cu degajare de clor și în H_2SO_4 cu degajare de oxigen:

$$Co_3O_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3CoSO_4 + 3H_2O + 1/2O_2; \quad Co_3O_4 + 8HCl \rightarrow 3CoCl_2 + Cl_2 + 4H_2O.$$

2. *Combinații complexe ale Co(III).* Ionul $Co^{3+}(3d^6)$ manifestă o tendință mare de a forma combinații complexe, stabile, cu NAE = 36, cu spin minim (t_{2g}^6), diamagnetice, exceptînd $[CoF_6]^{3-}$, cu caracter ionic. Formarea lor este favorizată și stabilizată de liganzi conținînd ca atomi donori, azotul. Se aseamănă cu combinațiile complexe ale Cr(III).

Aminele Co(III) sînt deosebit de importante și numeroase. Cuprind: *hexaminele*, $[CoAm_6]^{3+}$, colorate în galben, stabile la încălzire în special în mediu acid, *acvoaminele*, $[CoAm_{6-n}(H_2O)_n]^{3+}$ ($n = 1-4$ și 6), colorate în roz sau roșu, *acidoaminele*, $[CoAm_{6-n}X_n]^{(3-n)+}$ ($n = 1-4{,}6$) colorate în violet purpuriu și *acidoacvoaminele*, $[CoAm_{6-n-m}(H_2O)_nX_m]^{(3-m)+}$, în care Am = ligand mono sau polidentat, X = anioni.

În seria hexaminelor, acido și acvopentaminelor, stabilitatea scade de la stînga la dreapta:

$$[Co(NH_3)_6]X_3 \xrightarrow{225°} [Co(NH_3)_5X]X_2 + NH_3$$

$$[Co(NH_3)_5H_2O]X_3 \xrightarrow{100°} [Co(NH_3)_5X]X_2 + H_2O$$

Diacidotetraminele, $[CoAm_4X_2]X$ și diacvotetraminele, $[CoAm_4(H_2O)_2]X_3$, prezintă izomeria cis-trans.

Se cunosc și combinații complexe polinucleare în care pot funcționa ca punți: OH (hidroxo), O_2^{2-} (peroxo), NH_2^- (amido), NH^{2-}(imido).

Complecșii anionici ai Co(III) sînt de tipul $Me_3^I[CoX_6]$, unde $X = CN^-, SCN^-, NO_2^-, 1/2\ C_2O_4^{2-}$, etc. Tetraacidodiaminele, $[CoAm_2X_4]^-$ și tetracido-diacvocobaltiații (III), $[CoX_4(H_2O)_2]^-$, prezintă izomeria cis-, trans.

Vitamina B_{12} (Cianocobalamina), produs natural cu important rol fiziologic, este un complex al Co(III).

31

NICHELUL, $3d^84s^2$

31.1. CARACTERIZARE GENERALĂ

Nichelul, *bioelement esențial organismelor vii*, formează compuși cu *NO*: −I, O, I, II, III și IV, dintre care caracteristici și stabili sînt cei ai Ni(II). Compușii cu *NO* inferioare sînt în majoritatea cazurilor complecși

cu liganzi care conțin puternice legături π donoare. Compușii cu *NO* III și IV, cu excepția unor oxizi, oxihidroxizi NiO(OH), puțin stabili și cu caracter oxidant, superior celor analogi ai Co(III, IV), se găsesc sub formă de combinații complexe, necaracteristice.

Stările de oxidare și configurația spațială a compușilor nichelului este indicată în tabelul 31.1.

Tabelul 31.1

Stările de oxidare și configurația spațială a compușilor nichelului

NO	*NC*	*Configurație spațială*	*Exemple*
Ni(−I)	4		$[Ni_2(CO)_6]^{2-}$
Ni(o)	4	Tetraedru	$Ni(CO)_4$; $[Ni(CN)_4]^{4-}$
Ni(I), d^9	4	Tetraedru	$Ni(PPh_3)_3Br$
Ni(II), d^8	4	Pătratic	$[Ni(CN)_4]^{2-}$
	4	Tetraedru	$[NiCl_4]^{2-}$; $NiCl_2 \cdot (PPh_3)_2$
	5	Piramidă pătratică	$[Ni(CN)^5]^{3-}$
	5	Bipiramidă trigonală	$[Ni(CN)^5]^{3-}$
	6	Octaedru	$[Ni(NCS)_6]^{4-}$; $Ni(DMGH)_2$; $[Ni(bipy)_3]^{2+}$
	6	Prismă trigonală	NiAs
Ni(III), d^7	5	Bipiramidă trigonală	$NiBr_3(PR_3)_2$
	6	Octaedru deformat	$[NiF_6]^{3-}$; $[Ni(diars)_2Cl_2]^+$
Ni (IV), d^6	6	Octaedru deformat	$K_2[NiF_6]$

31.2. COMBINAȚIILE NICHELULUI

31.2.1. NICHELUL (II), $3d^8$

1. *Nichelul* (II) constituie starea de oxidare cea mai stabilă, atît în stare solidă cît și în soluție.

Ionul Ni^{2+} este paramagnetic, colorat în galben, anhidru sau în verde, hidratat, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ sau în soluții apoase.

Sărurile Ni(II), provenite de la acizii tari sînt solubile în apă, cu reacție slab acidă din cauza hidrolizei. Greu solubile sînt: sulfura, carbonatul, fosfatul, oxalatul și sărurile bazice.

Ionul Ni^{2+} manifestă o tendință însemnată de a forma combinații complexe cationice, anionice sau neelectrolitice, tetraedrice sau octaedrice, cu stabilitate comparabilă cu complecșii analogi ai Fe(II) și Co(II).

2. *Oxidul de nichel (II)* (*pt* 2090°C), este un oxid bazic, colorat în verde, insolubil în apă, solubil în acizi.

3. *Hidroxidul de nichel (II),* precipitat verde, insolubil în apă, $P_S = 2 \cdot 10^{-16}$, este mai stabil decît $Co(OH)_2$ și nu este oxidat la $Ni(OH)_3$, colorat în negru, decît în prezența oxidanților puternici. Se dizolvă în amoniac și în soluțiile sărurilor de amoniu, cu formare de $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$, în echilibru cu $[Ni(NH_3)_4(H_2O)_4]^{2+}$ și cu $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, colorați în albastru (asemănare cu Cu^{2+}).

4. *Sulfura, halogenurile, sulfatul, azotatul și carbonatul de nichel (II),* au o comportare normală.

5. *Combinațiile complexe ale Ni(II).* Ionul Ni^{2+} formează numeroase combinații complexe, cu o *structură octaedrică, tetraedrică* sau *plan pătratică*; în unele cazuri se întîlnesc echilibre complicate a acestor structuri, dependente de temperatură și concentrație.

Complecșii octaedrici conțin ca liganzi, de obicei, molecule neutre: amoniac, amine, care înlocuiesc moleculele de apă din ionul $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, colorat în verde; astfel se amintesc trans $[Ni(H_2O)_2(NH_3)_4](NO_3)_2$, $[Ni(NH_3)_6](ClO_4)_2$, $[Ni\ en_3]SO_4$, etc., colorați în albastru violet, ca urmare a deplasării benzilor de absorbție spre lungimi de undă mai mici, ca urmare a înlocuirii moleculelor de apă cu molecule de amoniac sau etilendiamină așezați către celălalt capăt al seriei spectrochimice (10.5.2). Conțin 2 electroni impari, sînt paramagnetici cu $\mu = 2,9-3,4$ MB, exceptînd $[NiA_3]^{2+}$ (A = *o*-fenilen-bis (dimetilarsina), combinație diamagnetică.

Complecșii tetraedrici sînt de tipul NiX_4^{2-}, NiX_3L^-, NiL_2X_2 și $Ni(L-L)_2$, unde X = halogen, L = ligand neutru ca fosfină, arsină, fosfin oxid sau arsinoxid, iar L—L un ligand bidentat cu încărcare −1. Sînt colorați în albastru și paramagnetici (hibridizarea sp^3).

Complecșii plan pătratici sînt diamagnetici (hibridizare dsp^2), colorați în roșu, galben sau brun, datorită prezenței unei benzi de absorbție de intensitate medie, ($\varepsilon \simeq 60$), în domeniul 450—600 nm. Conțin liganzi care formează un cîmp cristalin puternic (10.5.2) (CN^-, SCN^-, NO_2^-, DMG, fosfine, arsine, etc.

Complecși pentacoordinați ai Ni(II), au configurație spațială de bipiramidă trigonală sau piramidă pătratică și conțin ca liganzi, amine, fosfine, arsine polidentate ca:

$$M\ \ tren = N[CH_2CH_2N(CH_3)_2]_3,\quad TNP = N[CH_2CH_2P(C_6H\ )_2]_3,$$

$$TSP = P(o - C_6H_4SCH_3)_3,\quad [Ni(CN)_2(PR_3)_3],\quad [Ni(CN)_5]^{3-},\quad NiBr_2NH[CH_2CH_2PPh_2]_2.$$

$$[Ni(Me_6\ tren)Br]^+.$$

Complecși chelați. Ionul **Ni(II)**, formează complecși chelați neelectrolitici, greu solubili, sau solubili, colorați. Importanță analitică prezintă chelații Ni(II) cu substanțe organice care conțin grupări de oximă, ca dimetilglioxima.

31.2.2. NICHELUL (III), 3d^7

Ionul Ni^{3+} formează un număr redus de combinații simple Ni_2O_3, NiO(OH), nestabile, cu caracter puternic oxidant, superior Co(III) și combinații complexe avînd ca liganzi amine $[Ni\ en_2Cl_2]X$, arsine, fosfine.

31.2.3. NICHELUL (IV), 3d^6

În starea de oxidare (IV), nichelul se întîlnește într-un număr redus de combinații complexe de tipul: $Me_2^I[NiF_6]$, $Na[NiIO_6] \cdot nH_2O$ etc.

32

CUPRUL, $3d^{10}4s^1$

Cuprul, *bioelement esențial organismelor vii*, formează compuși cu *NO*: I, II și III, a căror configurații spațiale sînt indicate în tabelul 32.1

Tabelul 32.1

Stările de oxidare și configurația spațială a compușilor cuprului

NO	*NC*	*Configurația spațială*	*Exemple*
Cu(I), d^{10}	2	Lineară	Cu_2O, KCuO, $[CuCl_2]^-$
	3	Planară	$K_2[Cu(CN)_3]$
	4	Tetraedru	$[Cu(CN_4]^{3-}$, CuI.
Cu(II), d^9	5	Bipiramidă trigonală	$[Cu(dipy)_2I]^+$, $[CuCl_5]^{3-}$
	5	Bipiramidă pătratică	$[Cu(DM\ GH)_2]_2$
	4	Tetraedru deformat	$Cs_2[CuCl_4]$
	4	Pătratică	CuO, $[CuPy_4]^{2+}$
	6	Octaedru deformat	$K_2[CuF_4]$; $CuCl_2$
	6	Octaedru	$K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$
Cu(III), d^8	4	Pătratică	$KCuO_2$
	6	Octaedru	$K_3[CuF_6]$

32.1. OBȚINERE

Din minereuri sulfuroase, cuprul se obține prin procedee pirometalurgice sau hidrometalurgice, așa cum se poate urmări schematic în fig. 32.1.

32.2. COMBINAȚIILE CUPRULUI

32.2.1. CUPRUL (I), $3d^{10}$

1. *Cuprul* (I) formează compuși diamagnetici, incolori, exceptînd cazurile cînd anionul este colorat sau cînd prezintă benzi cu transfer de sarcină; sînt puțin stabili, așa cum se poate constata din valorile potențialelor redox:

$$Cu^+ + 1e^- \rightarrow Cu;\quad E_0 = 0{,}52\ V;\quad Cu^{2+} + 1e^- \rightarrow Cu^+;\quad E_0 = 0{,}153\ V.$$

Din această cauză în soluție apoasă ionul Cu^+ nu poate exista decît în concentrații foarte mici, singurii compuși stabili față de apă fiind cei insolubili: CuCl, CuI, CuCN etc. sau complecși anionici cu CN^-, SCN^-, $S_2O_3^{2-}$, tiouree etc., ca liganzi.

În soluție apoasă sărurile Cu^+ există echilibrul:

$$2Cu^+ \rightleftarrows Cu^{2+} + Cu \qquad (1)$$

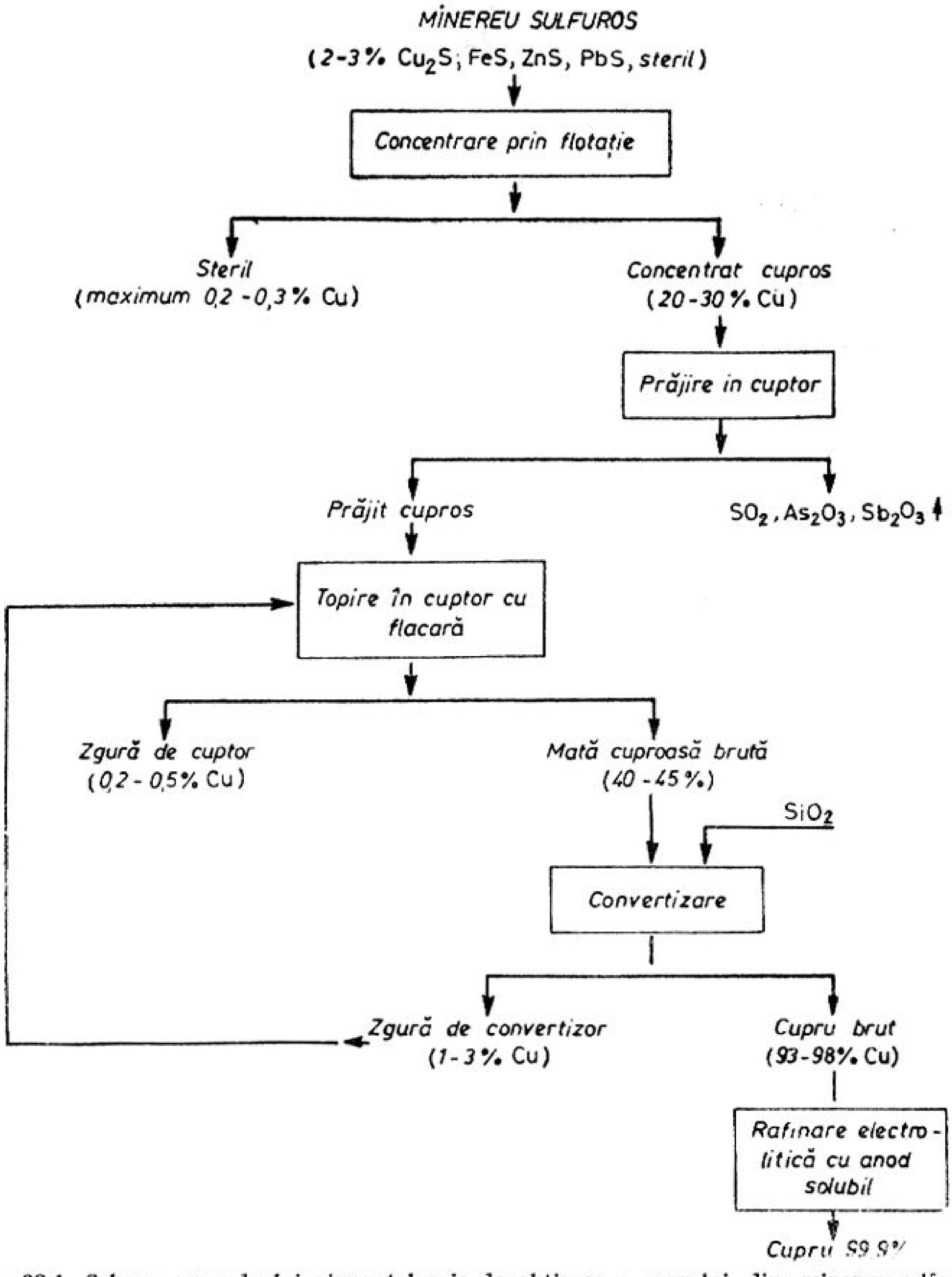


Fig. 32.1. Schema procedeului pirometalurgic de obținere a cuprului din minereu sulfuros.

care poate fi deplasat spre formarea sărurilor Cu(I) în prezența anionilor ușor polarizabili (CN^-, I^-, S^{2-}) cît și în mediu reducător.

Anionii slab polarizabili ca: ClO_3^-, ClO_4^-, NO_3^-, SO_4^{2-} sau agenți de complexare ai Cu^{2+} ca etilendiamina, deplasează echilibrul reacției (1), spre formarea Cu^{2+}:

$$2CuCl + 2en \rightarrow [Cu\,en_2]^{2+} + 2Cl^- + Cu^0.$$

Sărurile Cu(I) sînt, fie greu solubile (X^-, CN^-, SCN^-), fie complexe; ambele cu un caracter covalent.

Sărurile Cu(I) cu oxoacizii sînt foarte puţin stabile, în stare simplă, dar mai stabile sub formă de combinaţii complexe.

2. *Oxidul de cupru (I)*, Cu_2O, roşu-cărămiziu se întîlneşte în natură în minereul *cuprit;* are caracter bazic, o reţea indicată în figura 32.2, *a* şi se dizolvă în amoniac şi HCl concentrat cu formarea complecşilor $[Cu(NH_3)_2](OH)$ şi $H[CuCl_2]$, puţin stabili.

3. *Halogenurile Cu(I)*, CuX, sînt substanţe solide, incolore, exceptînd CuF, roşie, *pt* 908°C, volatile, cu *pt* joase (400—600°C), datorită caracterului covalent al legăturii Cu—X; sînt insolubile în apă, solubile în amoniac, CN^-, $S_2O_3^{2-}$, exces de ioni de halogenură, cu formare de complecşi; în ultimul caz, în funcţie de condiţii se pot forma: $[CuX_2]^-$, $[CuX_3]^{-2}$, $[Cu_2X_3]^-$, $[CuX_4]^{3-}$.

Cristalizează în reţeaua blendei 4 : 4, în care fiecare atom de cupru este înconjurat tetraedric de 4 atomi de halogeni şi invers, legaţi covalent, cu un anumit caracter ionic; fiecare atom de cupru acceptă 7 electroni de la atomii de halogen folosind *OA* 4*s* şi 4*p* (fig. 32.2, *c*).

În stare de vapori CuCl şi CuBr sînt asociate; clorura de cupru (I) pare a fi un polimer (fig. 32.2, *d*), în care atomii de Cu alternează cu cei de clor, *d*(Cu—Cl) = 2,16 Å. Clorura de cupru (I) în HCl absoarbe CO cu formarea $[Cu_2(CO)_2(H_2O)_2]Cl_2$, (fig. 32.2, *e*), reacţie utilizată în industria amoniacului, iar cu acetilena formează compuşi covalenţi coloraţi ca: $CuCl(C_2H_2)$ şi $[CuCl_2(C_2H_2)]^-$.

Iodura de cupru (I) se formează direct din soluţia unei săruri a Cu^{2+} la tratare cu KI; la fel se comportă Cu(CN) şi Cu(SCN).

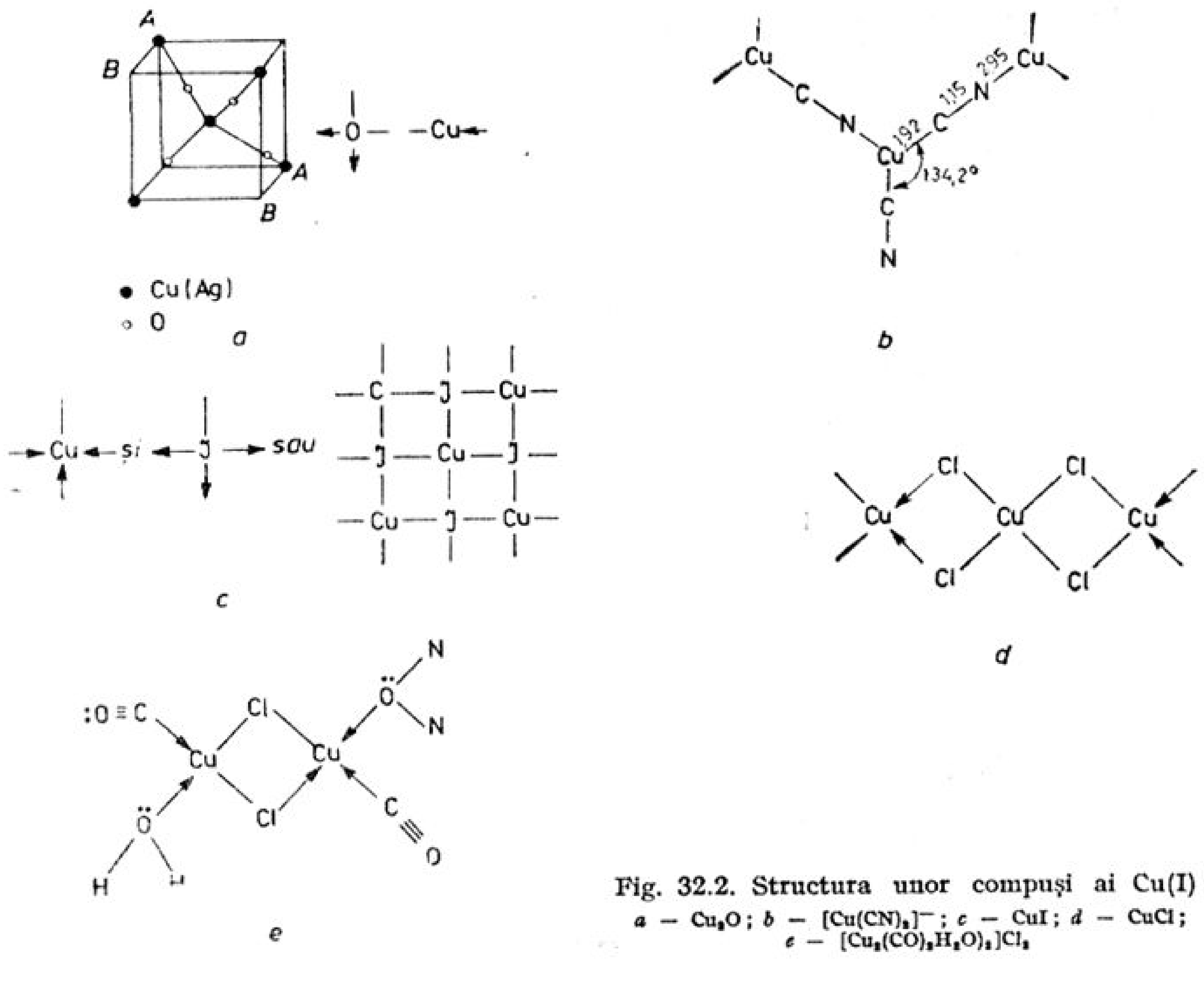


Fig. 32.2. Structura unor compuşi ai Cu(I): *a* — Cu_2O; *b* — $[Cu(CN)_3]^-$; *c* — CuI; *d* — CuCl; *e* — $[Cu_2(CO)_2H_2O)_2]Cl_2$

Sărurile cuprului (I) cu oxoacizii sînt nestabile și se prepară în mediu neapos.

5. *Combinațiile complexe ale Cu(I)* pot avea $NC = 2{,}3$ sau 4. Cu liganzi simpli (ioni de halogenură, amine) formează complecși tetraedrici, cu excepția Cu_2O, KCuO și $[Cu(NH_3)_2]^+$, spre deosebire de Ag(I) și Au(I).

Complecșii Cu(I) de tipul, $[CuIL]_4$, ($L = R_3P$, R_3As) au o structură polinucleară; în cazul anionilor necomplexanți se formează cationi tetracoordinați, ca de exemplu: $[Cu(PR_3)_4]ClO_3$.

32.2.2. CUPRUL (II), 3d⁹

1. Starea de oxidare cea mai importantă a cuprului este Cu(II).

Ionul Cu^{2+} este paramagnetic și colorat, în majoritatea cazurilor, în albastru sau verde, datorită benzii de absorbție de la 600—900 nm. Compușii Cu(II) colorați în roșu sau brun, prezintă benzi intense, cu transfer de sarcină, situate în *UV*. Sărurile Cu(II) în acizi tari sînt solubile în apă, disociate și hidrolizează, cu reacție acidă. În soluție apoasă sărurile solubile ale Cu(II), conțin ionul hidratat, $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$. La tratare cu amoniac, în exces, soluțiile sărurilor Cu^{2+} se colorează în albastru azuriu datorită substituirii moleculelor de apă cu molecule de amoniac, obținîndu-se speciile: $[Cu(NH_3)(H_2O)_5]^{2+}, \ldots [Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ (asemănare cu Ni^{2+}). O comportare analoagă are loc cu etilendiamină cînd se formează $[Cu(en)(H_2O)_4]^{2+}$ și $[Cu(en)_2(H_2O)_2]^{2+}$ și cu hidroxoacizi organici (acid citric, tartric, succinic etc.), datorită formării unor chelați stabili, din care hidroxizii alcalini nu mai precipită, $Cu(OH)_2$, colorat în verde.

Ionul Cu^{2+} are caracter oxidant și o tendință însemnată de a polariza, din care cauză formează compuși greu solubili ca: oxidul, hidroxidul, sulfura, fosfatul, oxalatul, carbonatul și sărurile bazice.

2. *Oxidul de cupru (II)*, CuO, formează cristale negre care se pot obține prin încălzirea cuprului fin divizat, în prezența aerului, sau prin calcinarea sărurilor Cu(II) cu oxoacizi; este insolubil în apă și are un caracter bazic (15.5.2). Încălzit la 900°C se transformă în Cu_2O, roșu-cărămiziu, și degaje oxigen, proprietate utilizată în analiza cantitativă organică. Are o structură cristalină similară PdO (fig. 32.3).

3. *Hidroxidul de cupru (II)*, $Cu(OH)_2$, se obține prin acțiunea hidroxizilor alcalini asupra Cu^{2+}. Are un caracter slab amfoter și se dizolvă în acizi tari și în soluții concentrate de hidroxizi alcalini cu formarea complexului anionic, colorat în albastru, $[Cu(OH)_4]^{2-}$. Cu soluții de amoniac formează o tetramină, colorată în albastru-azur, $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ *(reactivul Schweitzer)*, utilizat la prepararea mătăseii artificiale, deoarece dizolvă celuloza. Acidul tartric, succinic, citric, salicilic, glicerina etc împiedică precipitarea ionilor Cu^{2+} din soluție cu ionii OH^- sau alți reactivi, datorită formării unor chelați, stabili, colorați în albastru intens.

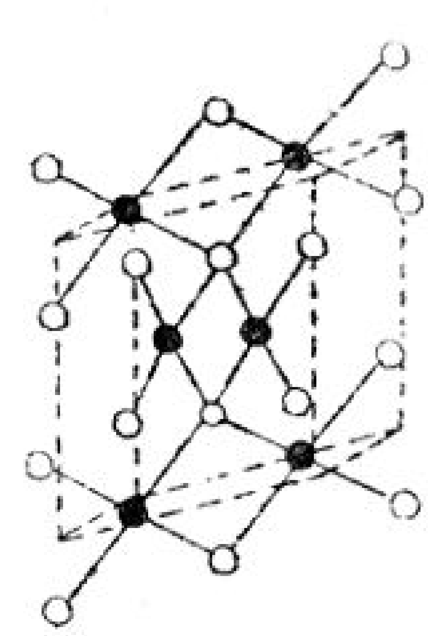


Fig. 32.3. Rețeaua oxidului de cupru (II).

4. *Halogenurile cuprului (II)*, de tipul CuX_2($X = F$, Cl, Br), sînt solubile în apă și în solvenți donori de electroni; au *pt* scăzute, cu excepția CuF_2 și descompun la încălzire în CuX și X_2, cu atît mai ușor cu cît

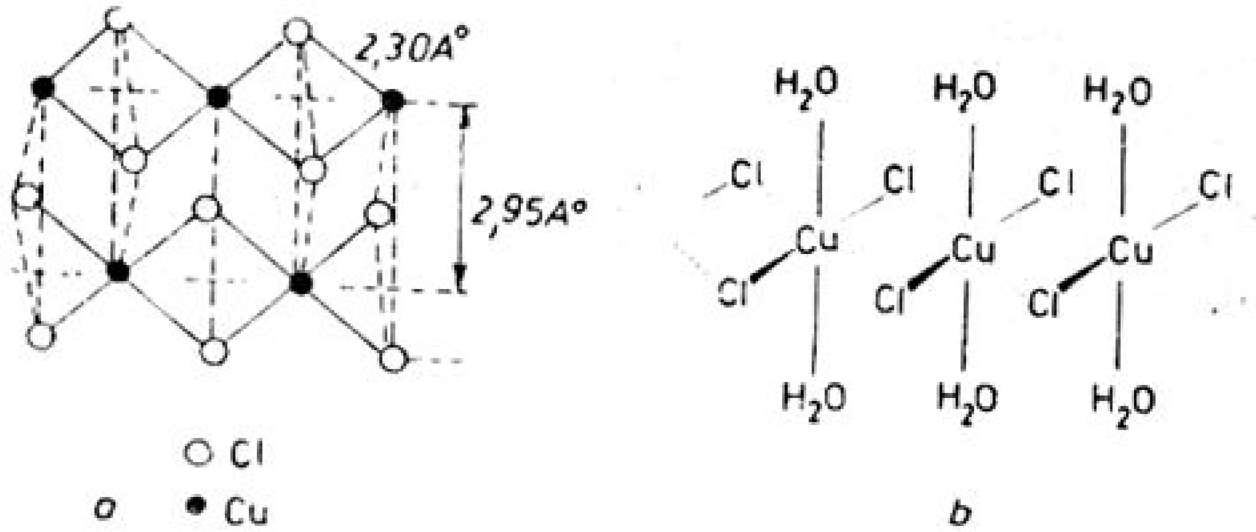


Fig. 32.4. Structura clorurei de cupru(II):
a — anhidră; b — coordinarea octaedrică (deformată) în cristalul $CuCl_2 \cdot 2H_2O$.

halogenul are Z mai mare. Structura lor este indicată în figura 32.4, *a* și *b*. Soluția apoasă concentrată a $CuCl_2$ este colorată în brun; prin diluare devine verde și la diluții mari albastră, datorită formării ionului $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$. Prin adăugare de HCl soluția devine iar verde, iar la încălzire din nou brună, datorită formării ionilor complecși:

$$\underset{Brun}{[CuCl_4]^{2-}} \rightleftarrows \underset{Galben}{\left[\begin{matrix}CuCl_3\\(H_2O)\end{matrix}\right]^-} \rightleftarrows \underset{Verde}{[CuCl_2(H_2O)_2]^0} \rightleftarrows \underset{Albastru}{[Cu(H_2O)_4]^{2+}}$$

Datorită volatilității halogenurilor de cupru (II) și colorării în verde a flacării incolore a unui bec de gaz, firele de cupru se folosesc în scop analitic la identificarea, pe cale uscată, a halogenurilor, în substanțe organice (*proba* Beilstein).

5. *Săruri cu oxoacizi. a) Sulfatul de cupru (II)*, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (*piatră vînătă*) sau $[Cu(H_2O)_4SO_4 \cdot H_2O$, are $4H_2O$ legate de Cu^{2+}, prin legături ion-dipol și a cincea moleculă de apă de anionul sulfat, prin legături de hidrogen (fig. 32. 5, *a*) și o comportare normală.

b) Acetatul de cupru (II), $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, cu moment magnetic 1,5 MB, care scade cu temperatura, atingînd valoarea 0,4 MB la 100 °C, inferior Cu^{2+} (1,73 MB), indică o structură dimeră, $Cu_2(OOCCH_3)_4 \cdot 2H_2O$ (fig. 32. 5, *b*).

Acetații bazici de cupru (II), de compoziții diferite, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot nCu(OH)_2$ ($n = 1, 2, 3$), $2Cu(CH_3COO)_2$, $Cu(OH_2 \cdot 5H_2O$ etc., formează cu As_2O_3, *verdele de* Schweinfurt, (*verde de Paris* (*Viena*), $3Cu(AsO_2)_2 \cdot Cu(CH_3COO)_2$, insolubil în apă, insecticid și fungicid puternic și toxic.

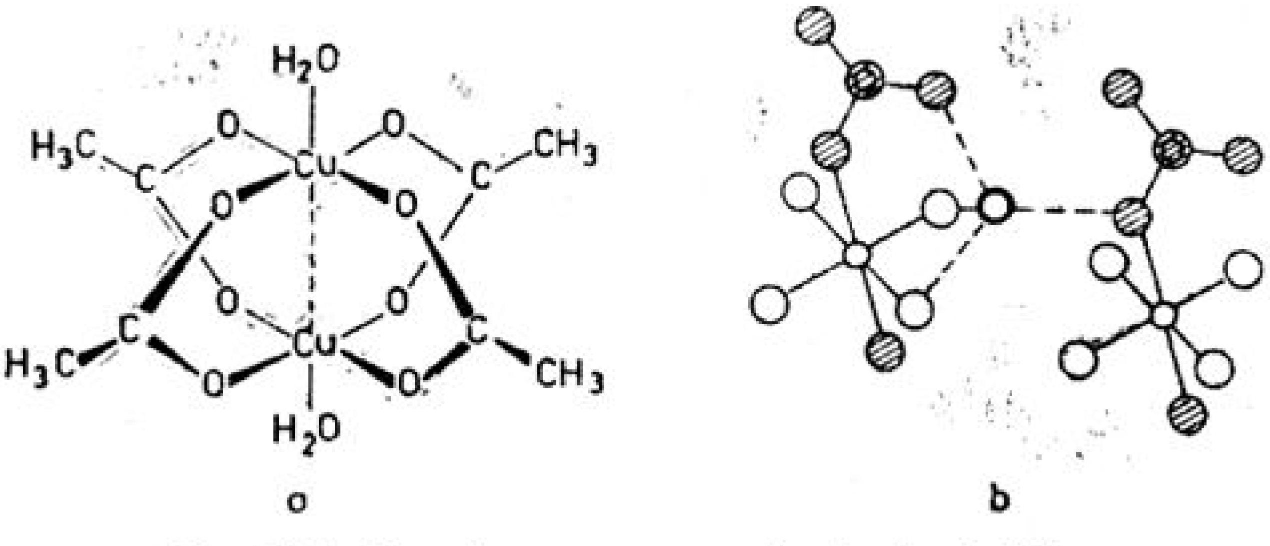


Fig. 32.5. Structura unor oxosăruri ale Cu(II):
a — $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; b — $Cu_2(OCOCH_3)_4 \cdot 2H_2O$

c) Carbonații bazici ai Cu (II), formează minereuri, în natură: *malachitul*, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, colorat în verde și *azuritul*, $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ colorat în albastru.

6. *Combinații complexe ale Cu (II)*, Cu (II), $3d^9$, prezintă o tendință mare de a forma complecși cationici, anionici, neelectrolitici, chelați, cu *NC* 4 sau 6, paramagnetici.

33

ZINCUL, $3d^{10}4s^2$

33.1. OBȚINERE

Zincul se obține prin intermediul oxidului, care este redus cu cărbune la 1100—1300°C. Schema procedeului piromatalurgic de obținere din minereuri complexe de sulfuri este indicată în fig. 33.1.

33.2. COMBINAȚIILE ZINCULUI

1. Zincul, *bioelement esențial organismelor vii*, formează numai compuși cu *NO* 2+. Ionul Zn^{2+} ($3d^{10}$) este incolor, hidratat, diamagnetic, asemănător Mg^{2+}, cu tendință de a se polariza, inferioară elementelor din grupa I, *b*, a Cd (II) și Hg (II).

Cele mai multe combinații simple ale zincului sînt greu solubile sau insolubile în apă (oxid, hidroxid, sulfură, fluorură, carbonat, fosfat, oxalat, tiocianat, săruri bazice). Ușor solubile și hidrolizabile sînt ZnX_2 (X = Cl, Br, I), azotatul, sulfatul, acetatul, cloratul.

Ionul Zn^{2+} prezintă o tendință accentuată de a forma combinații complexe cu *NC* = 4 sau chiar 6: $[Zn(en)_3]^{2+}$, $[Zn(o\text{-}phen)_3]^{2+}$, $[Zn(CN)_6]^{4-}$, $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ etc., cu stabilitate inferioară complecșilor Co (II), Ni (II) și Cu (II), precum și complecși chelați.

2. *Oxidul și hidroxidul de zinc. Oxidul de zinc*, ZnO (*pt* 1260°C), este o pulbere albă, cristalizată în rețeaua wurtzitei; la încălzire devine galbenă, datorită unor defecte de rețea, iar prin răcire își recapătă culoarea inițială. Încălzit cu CoO, $CoCO_3$, $Co(NO_3)_2$ formează $CoZnO_2$ (*verdele lui* Rinmann).

Hidroxidul de zinc, $Zn(OH)_2$ cu o rețea stratificată de tip $PbI_2(CdI_2)$ (fig. 5.3) are caracter amfoter; se dizolvă în NaOH și în amoniac cu formare de $Na[Zn(OH)_3]$, $Na_2[Zn(OH)_4]$, respectiv $[Zn(NH_3)_4](OH)_2$.

3. *Sulfura de zinc*, ZnS, insolubilă în apă, formează minereul *blendă* sau *wurzită*, cristalizate în sistemul cubic, respectiv hexagonal (fig. 33.2). Proaspăt precipitată este amorfă și trece prin încălzire cu apă și H_2S, sub presiune, în blendă, iar prin încălzire într-un curent de H_2 sau H_2S, în

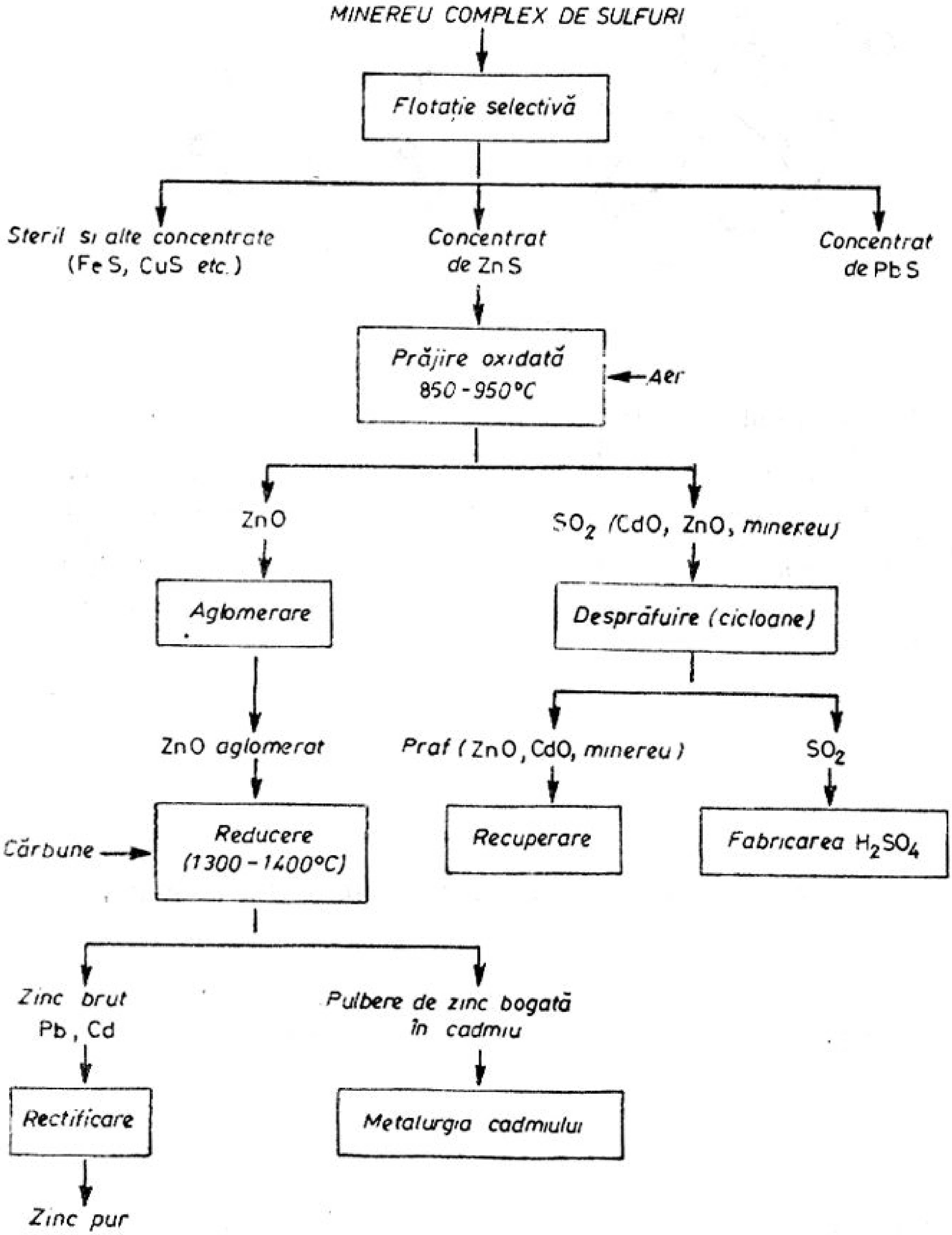
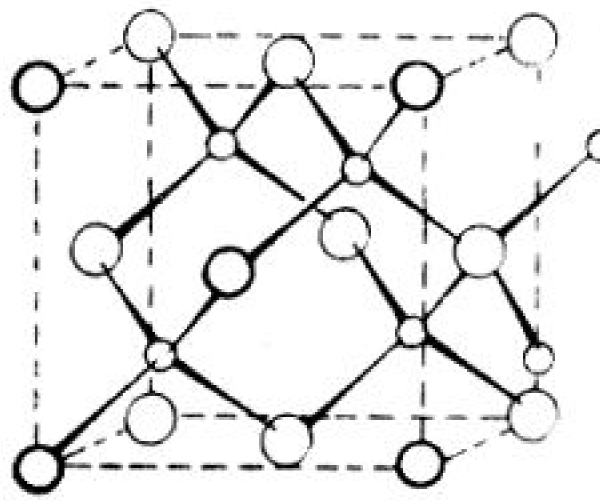


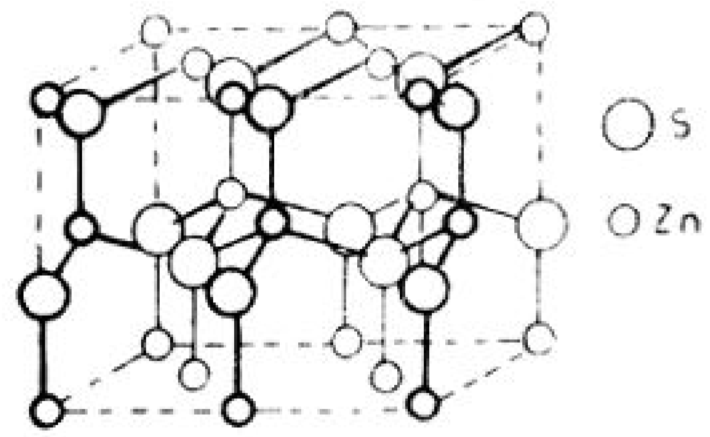
Fig. 33.1. Schema procedeului pirometalurgic de obținere a zincului.

wurtzită, stabilă la temperatură înaltă; punctul de transformare blendă-wurtzită este la 1020°C. Sulfura de zinc este fluorescentă; un amestec de ZnS și $BaSO_4$, *litopon*, utilizat ca pigment alb, organic: se obține conform reacției:

$$ZnSO + BaS \rightarrow BaSO_4 + ZnS$$

4. *Halogenurile zincului*, ZnX_2 (X = F, Cl, Br, I) au o comportare normală și hidrolizează ușor. Clorura de zinc formează mai mulți hidrați, $ZnCl_2 \cdot nH_2O$ (n = 1; 1,5; 2,5; 3 și 4). Cu amoniacul formează amino-





c b

Fig. 33.2. Structurile cristaline ale sulfurii de zinc;
a — blendă; b — würtzită.

complecşi de tipul $[Zn(NH_3)_n]Cl_2$ ($n = 2, 4, 6$), iar cu halogenuri alcaline, clorozincaţi, de tipul $Me_2^I[ZnCl_4]$.

5. *Sulfatul de zinc*, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, izomorf cu sulfatul de magneziu, *azotatul de zinc*, $Zn(NO_3)_2$ şi *acetatul de zinc*, $Zn(CH_3COO)_2$, sînt săruri solubile, uşor hidrolizabile, cu comportare normală. Se cunoaşte şi un *acetat bazic*, $Zn_4O\ (OCOCH_3)_6$, izomorf cu oxoacetatul de beriliu (21.4).

6. *Carbonatul de zinc*, $ZnCO_3$, este insolubil şi formează minereul *smithsonită*, izomorf cu *siderita*, $FeCO_3$.

34

METALELE TRANZIŢIONALE DIN SERIA A II-A ŞI A III-A

Metalele tranziţionale din seria II-a (4*d*) şi a III-a (5*d*) includ elementele din perioadele a 5-a, respectiv a 6-a, cuprinse între $_{39}Y - _{48}Cd$, respectiv $_{57}La - _{80}Hg$.

34.1. STARE NATURALĂ

Abundenţa acestor metale în scoarţa terestră este mult inferioară celor din seria I-a (3*d*) şi variază între mg/t rocă (metale platinice, Ag, Au, Hg) la mai puţin de 100 g/tonă rocă (Nb).

Minereurile importante, exploatate minier sînt indicate în tabelul 34.1.

34.2. PROPRIETĂŢI

Metalele tranziţionale din seria a II-a şi a III-a prezintă proprietăţile fizice, mecanice şi chimice generale ale metalelor (19.2; 19.4; 19.5; 19.6). Din tabelele 34.2, şi 34.3, care sintetizează unele din aceste proprietăţi,

Tabelul 34.1

Unele minereuri ale metalelor tranziţionale 4 d

Zirconiul *Hafniul*	*Niobiul* *Tantalul*	*Molibdenul* *Wolframul*	*Reniul*
Zirconul, $ZrSiO_4$ Baddeleyta, ZrO_2 Silicaţi complecşi Hg însoţeşte Zr în minereuri, în conc. 0,53%.	Niobita $Fe(Mn)\ (NbO_3)_2$ Tantalita $Fe(Mn)(TaO_3)_2$ Fergusonita, $YTaO_4$	Molibdenita, MoS_2 Powelitul, $CaMoO_4$ Wolfenitul, $PbMoO_4$ Feromolibdatul, $Fe_2(MoO_4)_3 \cdot 7{,}5H_2O$ Ilsemanitul, $MoO_2 \cdot 4MoO_3$ Wolfranitul, $Mn(Fe)WO_4$ Scheelita, $CoWO_4$ Stolzita, $PbWO_4$ Feritungasitul, $Fe_2(WO_4), (OH)_4 \cdot 4H_2O$	Columbit (Fe, Mn) [(Nb, Ta_2O_6] Gadolinit Y_2FeBe_2 $[Si_2O_{10}]$ În deşeurile molibdenitei
Metale platinice Polixenul Platina indiferă, Platină rodiferă, Sasertskit, (Os—Ir) Cooperit, PtS; Stibiopaladinit, (Pd_3Sb) Laurit, RhS_2	(Platină nativă) platină paladiferă platină nicheliferă Newganskit, (Os—Ir) Cu 46,8—77% Ir Braggit, (Pt, Pd, Ni)S; Stanopaladet, (Pd_3Sn_2), Galadit, PdO, etc.	*Argintul* *Aurul* Argentitul, Ag_2S Proustitul, $Ag_3[AsS_3]$ Pirargirirul, $Ag_3[SbS_3]$ Naumanitul, Ag_2Se Hessitul, Ag_2Fe Silvanitul, $AuAgTe_4$ Kerargiritul, AgCl Bromargiritul, AgBr Iod argiritul, AgI Aur nativ Calaveritul, $AuTe_2$ 39,2—42,8%. Au Kreneritul, $(Au, Ag)Tr_2$, 30,7—43,9% Au Petzitul, $(Au, Ag)\ Te_2$ 19—24,2% Au Silvanitul, Au, Ag Te_4 25—30% Au	*Cadmiul* *Mercurul* Greenockitul 77% Cd Otowitul (Carbonat bazic de Cd) Monteponitul, CdO Cinabrul, HgS Metacinabrul, HgS Tiemanitul, HgSe Coloredoitul, HgTe

rezultă că ele au *pt, pf, densităţi* şi *durităţi superioare metalelor tranziţionale din seria 3d* (tabelul 24.2) şi *raze atomice* şi *ionice inferioare* şi foarte apropiate între ele, atît în perioade cît şi în grupe.

Prin ionizare metalele tranziţionale *4d* şi *5d* formează ioni monoatomici cu *NO* +2, +3 şi chiar +4, precum şi oxocationi ZrO^{2+}, HfO^{2+}.

Potenţialele normale au valori *slab negative* numai la: Zr, Nb, Mo şi Pd în seria *4d* şi la Hf, Ta în seria *5d*; *restul elementelor* au *potenţialele normale pozitive* şi sînt aşezate după hidrogen şi seria metalelor. Toate *aceste metale*, cu excepţia Cd, *prezintă o rezistenţă însemnată faţă de agenţi chimici* (tabelul 34.4).

Electronegativitatea acestor elemente are valori cuprinse între 1,4—1,9, cu excepţia metalelor platinice şi a Au, 2,2:

1. *Stări de oxidare.* Configuraţia electronică (tabelul 23.1) indică asemănări mari la elementele din aceleaşi subgrupe, seria II-a şi a III-a. Funcţionează cu *NO* variabile de la zero, la +8 (Ru, Os). (tabelul 23.3; 23.4 şi fig. 34.1 şi 34.2).

Tabelul 34.2

Unele proprietăţi ale metalelor tranziţionale din seria 4 d

	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Z	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
pt, °C	1552±15	1857	2500	2600	2150	2310	1960	1552	960,5	320,9
pf, °C	2930	4400	5100	4727	—	3727	3729	3127	1950	767
d, g/cm³	4,478	6,49	8,4	10,22	11,50	12,30	12,42	11,97	10,54	8,64
Rază covalentă, Å rM^{2+} rM^{4+}	1,821	1,60	1,47	1,40	1,35	1,34	1,34	1,37	1,44	1,52
								0,80	1,26 Ag^{+}	1,48 Cd^{2+}
Potenţial de ionizare, eV		0,74	0,74	0,68		0,65	0,68 Rh^{3+}	0,65		
$Me \rightarrow Me^{+} + 1e^{-}$	6,83	6,95	6,77	7,18	7,45	7,50	7,70	8,33	7,87	8,99
$Me^{+} \rightarrow Me^{2+} + 1e$	12,23	14,03	13,5	15,20	15,26	16,76	18,07	19,32	21,58	16,84
$Me^{2+} \rightarrow Me^{3+} + 1e^{-}$	20,5	24,11	28,1	27,00	29,00	28,46	31,05	32,92	34,82	37,47
$Me^{3+} \rightarrow Me^{4+} + 1e^{-}$		33,39	38,3	40,50	43,00	46,52	45,63	48.77	—	—
Structură cristalină	*hc*	*αhc* *βcc*	*cc*	*cc*	*hc*	*hc*	*cfc*	*cfc*	*cfc*	*hc*
Volum atomic la 20°C, ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)		14,1	10,8	9,41	8,60	8,27	8,29	8,86	10,27	13,01
Duritate (Scara Moh's)		4,5	6	5,5		6,4	6,2	4,8	2,5—2,7	2,0
Căldură specifică (20°C)		0,068	0,065	0,061		0,059	0,058	0,056	0,056	0,0552
Rezistivitate la 0°C (în Ω cm)		41,0	13,2	5,3		7,64	4,70	10,88	1,47	6,30
Electronegativitate Pauling	1,20	1,4	1,6	1,8	1,9	2,2	2,2	2,2	1,9	1,7
Allred-Rochow	1,20	1,3	—				2,3	2,2	1,9	1,7
Abundenţă în scoarţa terestră, în procente de greutate	$5 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	—	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$

Tabelul 34.3

Unele proprietăți ale metalelor tranziționale din seria 5 d

	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Z	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80
pt, °C	920	2222 ± 30	2996	3380	3180	3050	2443	1719	1063	−38,89
pf, °C	4200	5400	5425	5930	5630	4230	4130	3827	2600	356,9
d, g/cm³	6,162	13,31	16,6	19,41	21,04	22,70	22,65	21,45	10,54	13,55
Rază covalentă, Å	1,877	1,59	1,47	1,41	1,37	1,35	1,36	1,39	1,44	1,55
Rază ionică, M^{4+}, Å		0,75		0,68		0, 6	0,68	0,82 (Pt^{2+})	1,37 Au^{+}	
Potențial de ionizare, eV							(Rh^{3+})	0,65 (Pt^{4+})	0,85 Au^{3+}	1,10
$Me \rightarrow Me^{+} + 1e^{-}$	5,61	5,5	7,89	7,98	7,87	8,70	9,20	9,00	9,22	10,43
$Me^{+} \rightarrow Me^{2+} + 1e^{-}$	11,43	14,9	—	14	16,60	15,0	16,0	18,56	20,50	18,65
$Me^{2+} \rightarrow Me^{3+} + 1e^{-}$	19,27	23,00	22,3	24,1	26,0	25,0	28,0	28,55	39,56	34,3
$Me^{3+} \rightarrow Me^{4+} + 1e^{-}$		33,2	33,1	35,4	38,0	40,0	39,0	41,13		
Structură cristalină		*h*	*cc*	*cc*	*hc*	*hc*	*cfc*	*cfc*	*cfc*	romboedri
Volum atomic, la 20°) ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)		13,6	10,9	9,50	8,85	8,43	8,54	9,10	10,27	14,81
Duritate (Scara Mohs)		4,5	6	4,5	7,4	7,0	6,25	4,3	2,5	2,0
Căldură specifică, 20°C, $cal \cdot g \cdot grad^{-1}$		0,034	0,036	0,0321	0,0322	0,031	0,031	0,032		
Rezistivitate la 0°C, $\Omega \cdot cm$		30,0	12,4	5,3		9,50	6,10	10,94	2,44	0,02
Electronegativitate Pauling	1,17	1,3	1,3	1,7	1,9	2,2	2,2	2,2	2,4	1,9
Alhred-Rochow							2,2	2,3	2,5	2,0
Abundență în scoarța terestră, în procente de greutate	$5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{[illegible]}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$

Tabelul 34.4

Dizolvarea metalelor tranziționale din seria 4 d și 5 d

Metal	Agenți de dizolvare						
	HF	HCl *conc.*	H_2SO_4 *conc.**	HNO_3	*Apă regală* $3HCl + HNO_3$	$HF + HNO_3$	*Topitură oxidantă alcalină*
Zr, Hf	+				+	+	
Nb, Ta						+	
Mo			+	+	+		+
W						+	+
Tc, Re			+	+	+	+	+
Ru, Os					+		+
Rh, Ir		+*					+
Pd		+*		+			
Pt					+		
Ag				+			
Hg			+	+			

* Se dizolvă

* În prezența oxigenului sub presiune

Starea de oxidare inferioară 2+ este stabilă la Pd (II), Cd (II), Pt (II), Hg (II) și scade în grupe cu creșterea lui *Z*. La celelalte elemente *NO* 2+ și 3+ prezintă un interes mult mai redus comparativ cu seria *3d*, iar tendința de a forma astfel de compuși și stabilitatea lor scade în grupe, cu creșterea lui *Z*, fiind inferioară la combinațiile simple, comparativ cu cele complexe.

Starea de oxidare maximă, egală cu numărul grupei se întîlnește numai în oxizi la subgrupele III—VII. În grupa VIII, *NO* 8+ se întîlnește numai

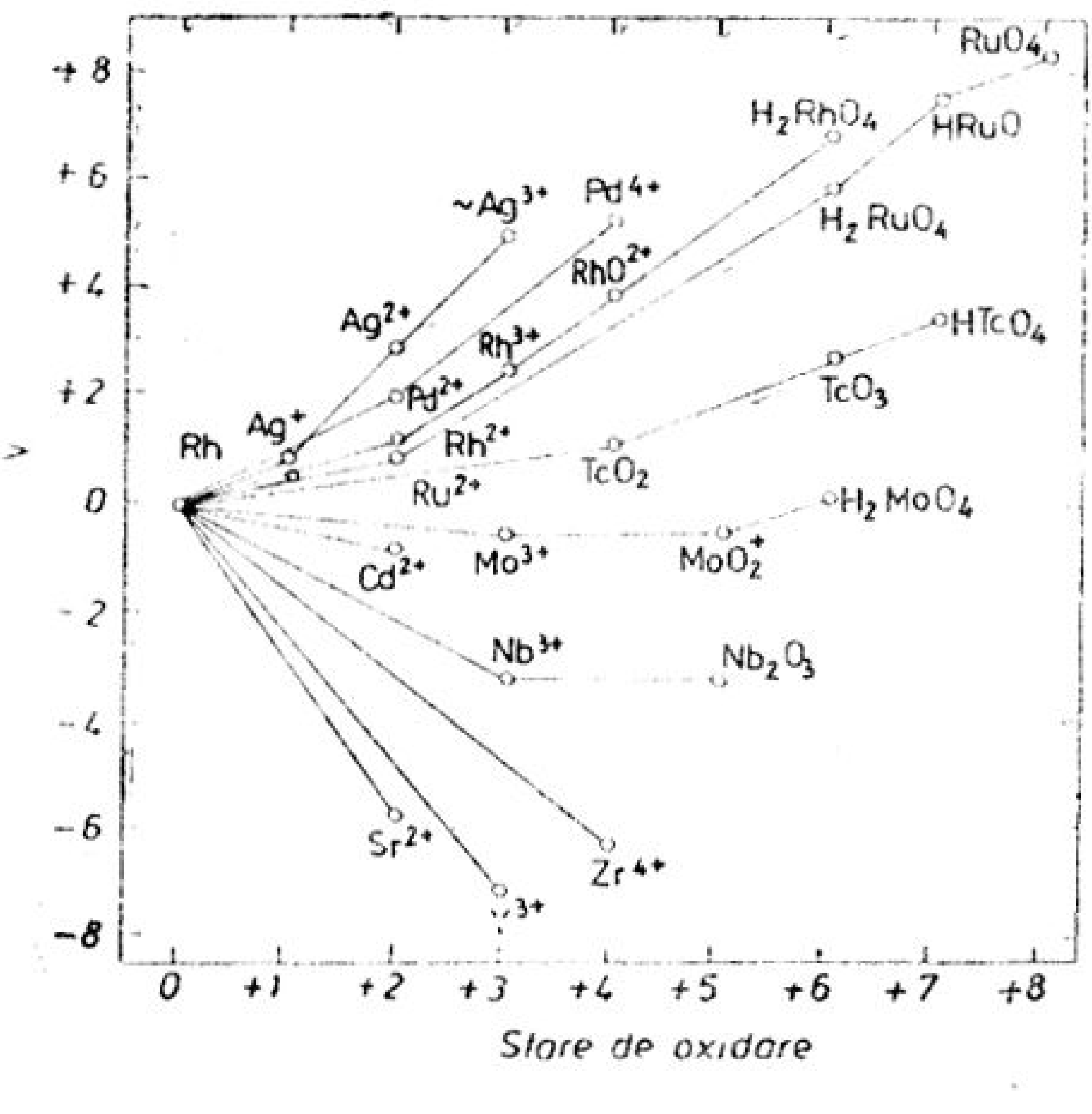


Fig. 34.1. Diagrama stărilor de oxidare la elementele tranziționale din seria 4*d*.

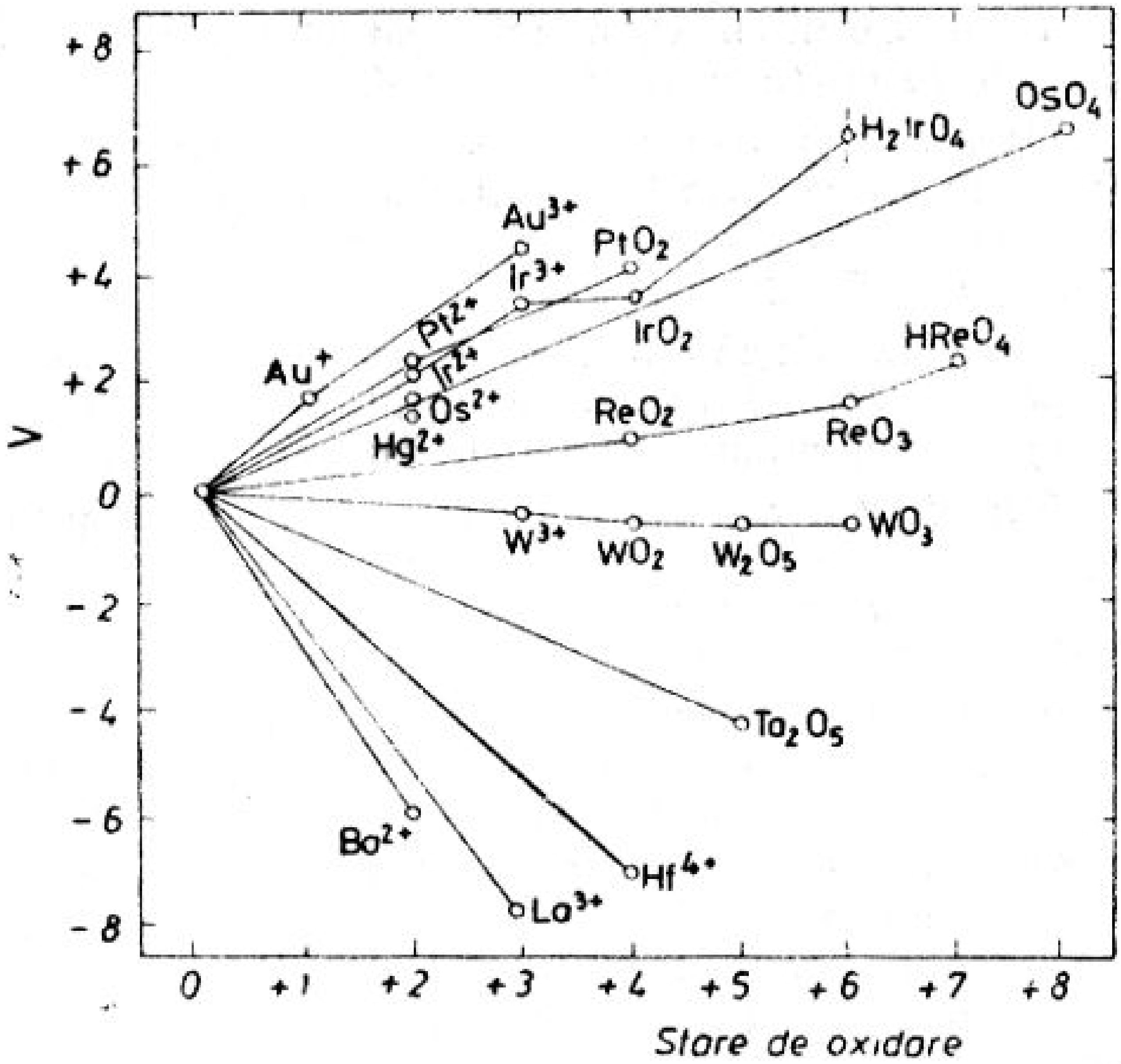


Fig. 34.2. Diagrama stărilor de oxidare la elementele tranziționale din seria 5*d*.

la Ru, Os, la restul elementelor numai 4+ în dioxizi, exceptînd platina, care formează și un trioxid, PtO_3 (6+).

În subgrupa I.*b*, *NO* maxim pentru oxigen este 3+, iar în subgrupa II.*b*, 2+.

Oxizii cu *NO* maxime, ai subgrupelor IV—VII. *b*, precum și OsO_4, RuO_4 au caracter de anhidride, și sînt analogi împreună cu oxoacizii corespunzători, cu oxizii și oxoacizii nemetalelor din grupele principale la *NO* maxime.

În seria 4*d*, *NO* față de fluor crește de 3+ la Y la 6+ la Mo, se menține la aceeași valoare la Tc, Rn, Rh în grupele VII—VIII. *b* și scade la 2+ la Pd, Cd și 1+ la Ag (tabelul 34.2 și 34.3).

În seria 5*d*, *NO* maxim, 7+, se întîlnește la Re(VII), se menține la valori ridicate (6+) la W, Os, Ir, Pt, scade la 3+ la Au și la 2+ și 1+ la Hg (tabelul 23.4).

În grupele VII—VIII și I-*b*, *NO* maxim în fluoruri crește cu *Z* (MnF_4, TcF_6, ReF_7, NiF_2, PdF_4, PtF_6).

34.3. COMPORTARE ÎN SOLUȚIE APOASĂ

Ionii hidratați la *NO* inferioare 1+, 2+ și medii 3+ și 4+ sînt necaracteristici, cu excepția Rh, Ir, Pd, Pt, Ag, Au, Cd și Hg. Sub formă de combinații complexe (halogenocomplecși și alți complecși anionici) prezintă un rol important la: Ru, Rh, Ir, Pd, Pt, Au, Cd și Hg, în timp ce în cazul elementelor din subgrupele IV, V, VI, VII și VIII (Ru, Os) la *NO* maxime, oxizii, oxoacizii de tipul $H_{8-n}E^{n}O_4$ și sărurile lor sînt mai caracteristice, mai stabile în soluții apoase și au un caracter oxidant inferior.

La oxoacizii cu *NO* maxim, caracterul *acid* și *oxidant crește în perioade* și *scade în grupe cu creșterea* lui *Z*.

Oxoacizii și oxosărurile cu NO maxime prezintă analogii complete cu oxoacizii și oxosărurile nemetalelor din grupele principale corespunzătoare și manifestă în soluții acide, o *tendință* însemnată *de a forma izo* și *heteropoliacizi* (8.7.2.2).

Zr(IV) și Hf(IV) formează hidroxoacvo-cationi cu tendință însemnată de polimerizare și formare de punți-olice (olație) sau punți de oxigen (oxolație) prin eliminarea unei molecule de apă (35.2).

Caracterul ionic sau covalent al compușilor (oxizi, hidroxizi, halogenuri) *depinde de valoarea raportului dintre sarcina și raza ionului*. *Caracterul ionic crește* cu *scăderea raportului* amintit, iar cel *covalent crește* cu *creșterea lui*. Astfel pentru aceeași stare de oxidare, de exemplu +4, în subgrupa IV-a, bazicitatea oxizilor și hidroxizilor crește cu raza ionică (scade raportul); compușii Ti(IV) au un caracter covalent și o tendință de hidroliză superioară Zr(IV) și Hf(IV). $TiCl_4$ este un lichid care hidrolizează ușor, în timp ce $ZrCl_4$ și HCl_4 sînt substanțe solide cu *pt* > 300 °C.

În subgrupa VI-a, Cr_2O_3 are un caracter amfoter și formează ionul Cr^{3+}, stabil și caracteristic, precum și anionul CrO_2^-, în timp ce Mo_2O_3 și W_2O_3 au numai caracter bazic, iar Mo^{3+}, W^{3+} sînt puțin stabili și necaracteristici.

Cu toate asemănările în comportarea lor chimică cu metalele din seria I-a (3*d*), există însă și diferențe însemnate. Astfel: Cr(III) din subgrupa VI-a constituie starea de oxidare cea mai stabilă și formează un număr deosebit de ridicat de combinații complexe cationice, anionice și neelectrolitice, în timp ce Mo(III) și W(III) nu formează decît un număr redus de combinații complexe anionice, necaracteristice, de tip EX_4^- și EX_6^{3-}. În mod analog Cr(VI) întîlnit în CrO_3, cromați, dicromați, peroxocromați, are un caracter oxidant puternic, în timp ce Mo (VI) și W(VI) sînt stabili și formează minereuri în natură. În același timp molibdații și wolframații manifestă o tendință accentuată de a forma *izopolimolibdați* și *izopoliwolframați*, prin condensare și complexare intermoleculară, în funcție de *p*H, necaracteristici în chimia cromului (37.2.1).

În prezența unor oxoanioni ai P(V), As(V), Si(IV), Ge(IV), Sn(IV), Ti(IV), Zr(IV), Bi(III), Te(IV), I(VII) sau a ionilor Ce(III), Th(IV) Co^{3+}, U^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Rh^{3+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+} etc., luați în anumite cantități definite, molibdații și wolframații, în soluții acide, formează *heterocombinații* (8.7.2.2), necaracteristice în chimia Cr(VI).

Mn(II) în seria 3*d* este stabil, în timp ce Tc(II) și Re(II) din seria 4*d* și 5*d*, sînt *cunoscuți numai sub formă de combinații complexe*, necaracteristice și nestabile. La fel Mn(VII) are un *caracter oxidant puternic*, Mn_2O_7 este un lichid uleios negru-violet, care se descompune ușor chiar la temperatura ordinară (*pt* −20 °C); Tc(VII), Re(VII), în schimb, sînt stabili, cu *caracter oxidant* mult inferior și sînt *reduși*, de obicei, la *NO* +4, iar Tc_2O_7 (*pt* 120 °C) și Re_2O_7 (pt 220 °C) au o stabilitate termică însemnată.

Co(II) este stabil în soluție apoasă atît sub formă de combinații simple cît și în combinații complexe cu *NC* = 4 sau 6, în timp ce Rh(II) este întîlnit numai în combinații complexe, necaracteristice iar Ir(II) este necunoscut; în schimb complecșii Rh(III) sînt analogi cu cei ai Co(III).

34.4. LEGĂTURA METAL-METAL (COMBINAȚII CLUSTER)

Metalele tranziționale din seria a II-a, III-a prezintă o *tendință accentuată*, mult superioară seriei I, întîlnită numai la carbonil, *de a forma compuși* (halogenuri, carbonili și oxizi), *care conțin legături puternice metal-metal. Formarea acestor compuși nu are loc după tipul atom central înconjurat de liganzi, ci după cel al atomilor metalici legați unul de altul* între 2—6 atomi *prin legături* Me—Me (36.3). Menționăm astfel *compuși cluster hexameri*, de tipul, $[Me_6X_6]X_4$, (X = Cl, Br, I, NO_3^-) ; $Me_2^I[Me_6Cl_8X_6]$, (X = Cl, I), iar Me = Mo(II), W(II), $[Nb_6Cl_{12}]X_2$, (X = Cl, Br(OH) ; Pt_6Cl_2, Pd_6Cl_2 ; *dimeri:* $Me_3^I[Me_2Cl_9]$, (Me = Mo, W) *trimeri*: $[Tc_3Cl_8]Cl$, Me $[Re_3X_{10}]$, $H[Re_3Cl_{12}]$, etc.

34.5. PROPRIETĂȚI MAGNETICE

Metalele tranziționale din seria II—III (exceptînd Cd, Hg), cît și ionii lor sînt *paramagnetici*. Prezintă o *tendință însemnată* de *a forma combinații complexe cu spin-minim* (spin cuplat). *Tendința* de a forma combinații complexe și stabilitatea lor *crește în fiecare serie* cu *Z*, fiind maximă la metalele platinice (grupa VIII), unde ionii complecși sînt caracteristici ; Ir, Pd, Pt (II, IV), indiferent de cîmpul liganzilor formează *complecși cu spin minim, diamagnetici.*

35

ZIRCONIUL, $4d^25s^2$ ȘI HAFNIUL, $5d^26s^2$

Zirconiul și hafniul formează compuși cu *NO* II, III și IV.

35.1. COMPUȘII ZIRCONIULUI ȘI HAFNIULUI CU NO II ȘI III

Zirconiul (II) și hafniul (II) formează compuși necaracteristici și nestabili în soluții apoase și au un *caracter puternic reducător*. Se cunoaște : ZrX_2 (X = Cl, Br, I), $HfBr_2$, ZrX_3 (X = Cl, Br, I) și HfI_3, ultimul cu tendință însemnată de nestoichiometrie, de la HfI_3 la $HfI_{3,5}$.

35.2. COMPUȘII CU NO IV

1. *Zirconiul* și *hafniul* formează compuși cu *NO* IV, *caracteristici* și *stabili;* razele covalente și ionice analoage 1,60 și 1,59 Å, respectiv 0,74 și 0,75 Å, conferă chimiei acestor elemente proprietăți aproape identice,

din care cauză separarea lor este anevoioasă şi se face cu schimbători de ioni sau cu solvenţi selectivi. Compuşii Zr(IV) şi Hf(IV) se aseamănă cu cei ai Ti(IV) de care se deosebesc prin: *scăderea caracterului acid al dioxizilor, tendinţa inferioară de hidroliză*, cu formarea ionilor *zirconil* ZrO^{2+} şi *hafnil* HfO^{2+}, *mai stabili* şi *mai caracteristici*, precum şi prin *tendinţa de a forma*, în soluţii acide, *compuşi polimerizaţi* cu *punţi olice* ca: $[Zr_3(OH)_6Cl_3]^{3+}$, $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$. Astfel cea mai importantă combinaţie de zirconil, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, cristalizată din soluţii diluate de HCl, conţine ca şi bromura izomorfă, ionul $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$. În mod analog sulfatul de zirconiu(IV), $Zr(SO_4)_2$, în soluţie apoasă formează specii ionice complexe care conţin ionul $[Zr_4(OH)_8(SO_4)_8]^{-}$, din care ionul SO_4^{2-} nu mai precipită cu Ba^{2+}.

În soluţii acide, exceptînd HF concentrat cu care formează $[ZrF_6]^{2-}$, $[HfF_6]^{2-}$, există şi speciile de ioni $[MeF_7]^{3-}$. Soluţiile acide ale Zr(IV), conţin specii de polimeri, parţial hidrolizaţi, de exemplu, în soluţii de $HClO_4$ 1—2 *M* se găsesc speciile $[Zr_3(OH)_4]^{8+}$ şi $[Zr_4(OH)_8]^{8+}$, iar în HCl 2,8 *M*, speciile de $[Zr_3(OH)_6Cl_3]^{3+}$.

2. *Dioxizii*. Prin hidroliza, la rece, a Zr^{4+}, Hf^{4+} sau prin acţiunea hidroxizilor sau carbonaţilor alcalini asupra clorurilor (sulfaţilor) respectivi, se obţin precipitate albe, gelatinoase, greu solubile, care conţin dioxizii respectivi hidrataţi: $Zr(Hf)O_2 \cdot nH_2O$; prin calcinare pierd apa şi se transformă în dioxizii respectivi.

Proaspăt precipitaţi $ZrO_2 \cdot nH_2O$, obţinut la rece, se dizolvă în HCl; după încălzire solubilitatea scade. Nu se dizolvă în hidroxizi alcalini. Au *pt* foarte ridicate (~ 2700°C ZrO_2, 3000°C HfO_2), fiind utilizaţi în industria ceramică.

Dioxizii încălziţi între 600—2500°C au oxizi sau carbonaţi ai metalelor alcalino-pămîntoase formează aşa-zişii *zirconaţi*, $Me_2^{II}ZrO_4$ sau *metazirconaţi*, $Me^{II}ZrO_3$, care *sînt* de fapt *oxizi micşti*.

3. *Tetrahalogenurile* de tipul MeX_4 (X = F, Cl, Br), hidrolizează uşor cu formarea *halogenurilor de zirconil* (*hafnil*) $ZrOX_2$. Formează halogenocomplecşi de tipul $[MeF_6]^{2-}$, $[MeF_7]^{3-}$ şi au caracter de *acid* L e w i s faţă de molecule donoare de electroni cu atomi de O, P, As: $MeX_4 \cdot 2PEt_3$; $MeX_4 \cdot O:R_2$, etc.

36

NIOBIUL, $4d^4 5s^1$ ŞI TANTALUL, $5d^4 6s^1$

Niobiul şi tantalul sînt metale cu *pt* şi *pf* foarte ridicate (tabelul 34.2 şi 34.3) şi cu mare rezistenţă faţă de agenţii chimici (tabelul 34.4) asemănîndu-se, sub acest aspect, cu metalele nobile.

Formează compuşi cu *NO* II, III, IV şi V, printre care cei cu *NO* V sînt caracteristici şi stabili şi analogi cu cei ai nemetalelor din grupa V-a.

1. *Oxizii* de Nb(V) și Ta(V), Nb_2O_5 și Ta_2O_5, se obțin din deshidratarea oxizilor hidratați, așa-ziși *acizi „niobic"* și *„tantalic"* sau prin calcinarea altor compuși în exces de oxigen. Pulberi albe, polimorfe, insolubile în apă sînt aproape inerte chimic și greu fuzibile. Se dizolvă în HF concentrat sau prin topire cu hidroxizi, carbonați sau hidrogensulfați alcalini.

Oxizii hidratați, $Me_2O_5 \cdot nH_2O$, considerați mai de mult ca *acid niobic*, respectiv *acid tantalic*, se obțin sub formă de precipitate gelatinoase, albe, prin hidroliza, pentahalogenurilor, a unor complecși solubili sau prin acidularea unor soluții de niobați (tantalați); în timp suferă un proces de îmbătrînire, însoțit de o micșorare a reactivității.

Prin topirea pentoxizilor anhidrii cu hidroxizi sau carbonați alcalini se formează *niobații (tantalații)* respectivi, cu raporturi diferite $Me^I_2O/Nb_2O_5(Ta_2O_5)$. Sînt insolubili în apă, exceptînd cei ai metalelor alcaline, în care raportul $Me^I_2O/Nb_2O_5(Ta_2O_5) > 1$.

Dintre oxoniobații solubili în apă, cel mai bine cunoscut, este *hexaniobatul (tantalatul) de potasiu*, $K_8Nb_6O_{19} \cdot 16H_2O$, care conțin ionul $[Nb(Ta)_6O_{18}]^{8-}$.

Se cunosc și *metaniobați (tantalați)* de tipul $MeNbO_3$, cu structura perovskitului și proprietăți feroelectrice, cu utilizări largi în domeniul produșilor ceramici dielectrici; de fapt sînt *oxizi micști*.

2. *Peroxo-compușii*, de tipul $M^I_3Nb(Ta)O_8$ sînt stabili la aer; la încălzire se descompun cu degajare de oxigen.

Pentahalogenurile, $Nb(Ta)X_5$ (X = Cl, Br, I). Se obțin prin tratarea metalelor respective în exces de halogen. Sînt *compuși covalenți tetrameri* (fig. 36.1, *a*) cu *pf* între 200—300°C și sînt solubile în solvenți organici ca eter, CCl_4 etc. Hidrolizează ușor și formează *oxitrihalogenuri* $NbOX_3$, cu structura indicată în fig. 36.1. *c*); prin hidroliză, în continuare, se obțin *pentoxizii hidratați*.

Pentafluorurile și pentaclorurile au caracter de *acid* L e w i s și formează $[NbF_6^-]^-$, $[NbF_7]^{2-}$ și chiar $[TaF_8]_3^-$ precum și $[MCl_6]^-$, cu stabilitate superioară și aducți de tipul $MCl_5 \cdot L$ (L = R_2O, R_2S, $POCl_3$, 2,2 dipiridil).

În stare de vapori sînt *monomere cu configurație* de *bipiramidă trigonală;* în *stare cristalizată* $NbCl_5$, $TaCl_5$ și $TaBr_5$ au o *structură* de *dimer*, cu *configurație octaedrică deformată* (fig. 36.1, *b*).

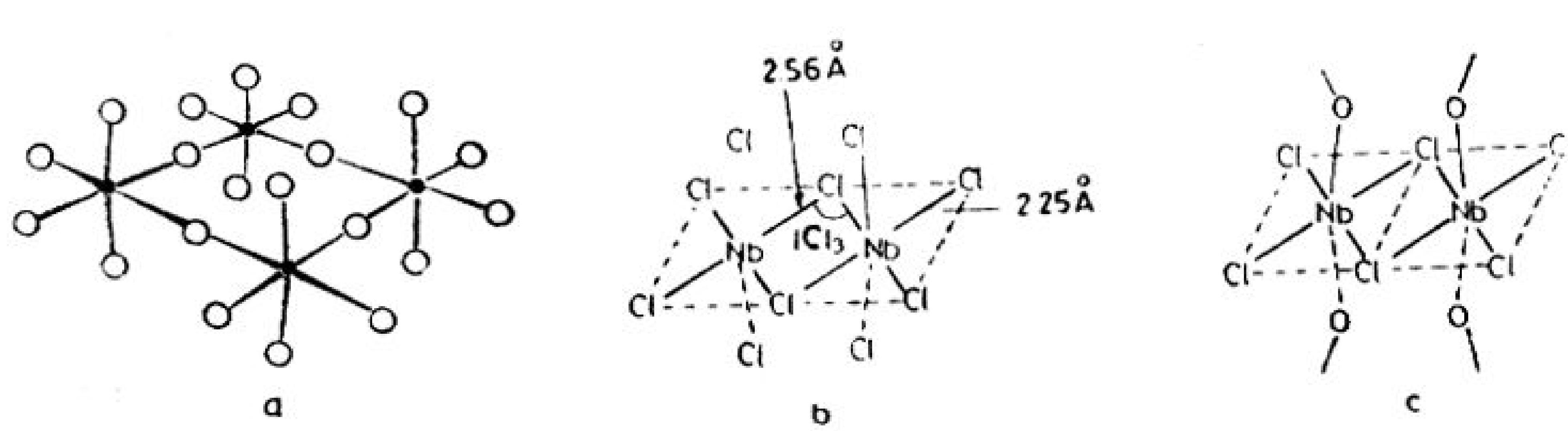


Fig. 36.1. Structurile unor halogenuri și oxohalogenuri ale Nb(V) și Ta(V):
a — NbF_5 și TaF_5 tetrameri; *b* — $NbCl_5$ dimer în stare solidă; *c* — $NbOCl_3$ în stare solidă.

36.2. COMBINAȚIILE Nb (IV) ȘI Ta (IV)

1. *Dioxizii* de tipul MeO_2 se obțin prin reducerea pentoxizilor, cu hidrogen la temperaturi ridicate. NbO_2 este o pulbere, cu caracter reducător puternic; reduce la cald NaOH cu degajare de H_2, CO_2 la CO și SO_2 la S.

2. *Tetrahalogenurile* de tipul MeX_4 sînt cunoscute pentru toți halogenii, cu excepția TaF_4. Se obțin prin reducerea pentahalogenurilor la cald, cu metale (Fe, Al, Nb, Ta sau H_2), la temperaturi ridicate. Sînt substanțe solide, colorate în negru-brun, sublimabile și ușor hidrolizabile, formînd $MeOX_2$. Formează *aducți* cu molecule care conțin ca atomi donori N, O sau S.

36.3. COMBINAȚII ALE NIOBIULUI ȘI TANTALULUI LA NO INFERIOARE

Prin reducerea pentahalogenurilor niobiului și tantalului cu Al, Nb, Ta, Si la temperaturi ridicate, se obțin halogenuri la *NO* inferioare (III, II) dintre care unele sînt nestoichiometrice, ($NbCl_{2,76}$ — $NbCl_{3,13}$), iar altele conțin legături metal-metal și sînt de fapt, compuși *cluster*, ($[Nb_6Cl_{12}]Cl_{4/2}$, $[Ta_6Cl_{12}]Cl_{6/2}$.

37

MOLIBDENUL, $4d^55s^1$ ȘI WOLFRAMUL, $5d^46s^2$

37.1. OBȚINERE

Molibdenul și wolframul, metale greu fuzibile, refractare, puțin deformabile, chiar la temperaturi ridicate, se obțin prin reducerea trioxizilor MoO_3, WO_3 cu hidrogen la 1000—1100°C.

Schema obținerii wolframului din wolframit, este indicată în figura 37.1.

37.2. COMBINAȚIILE MOLIBDENULUI ȘI WOLFRAMULUI

Molibdenul, *bioelement esențial organismelor vii* și wolframul formează compuși cu *NO* variabile -II, O, I, II, III, IV, V și VI, dintre care cele mai stabile și mai caracteristice corespund Mo(VI), W(VI). În tabelul 37.1 sînt trecute *NO* și stereochimia compușilor Mo și W.

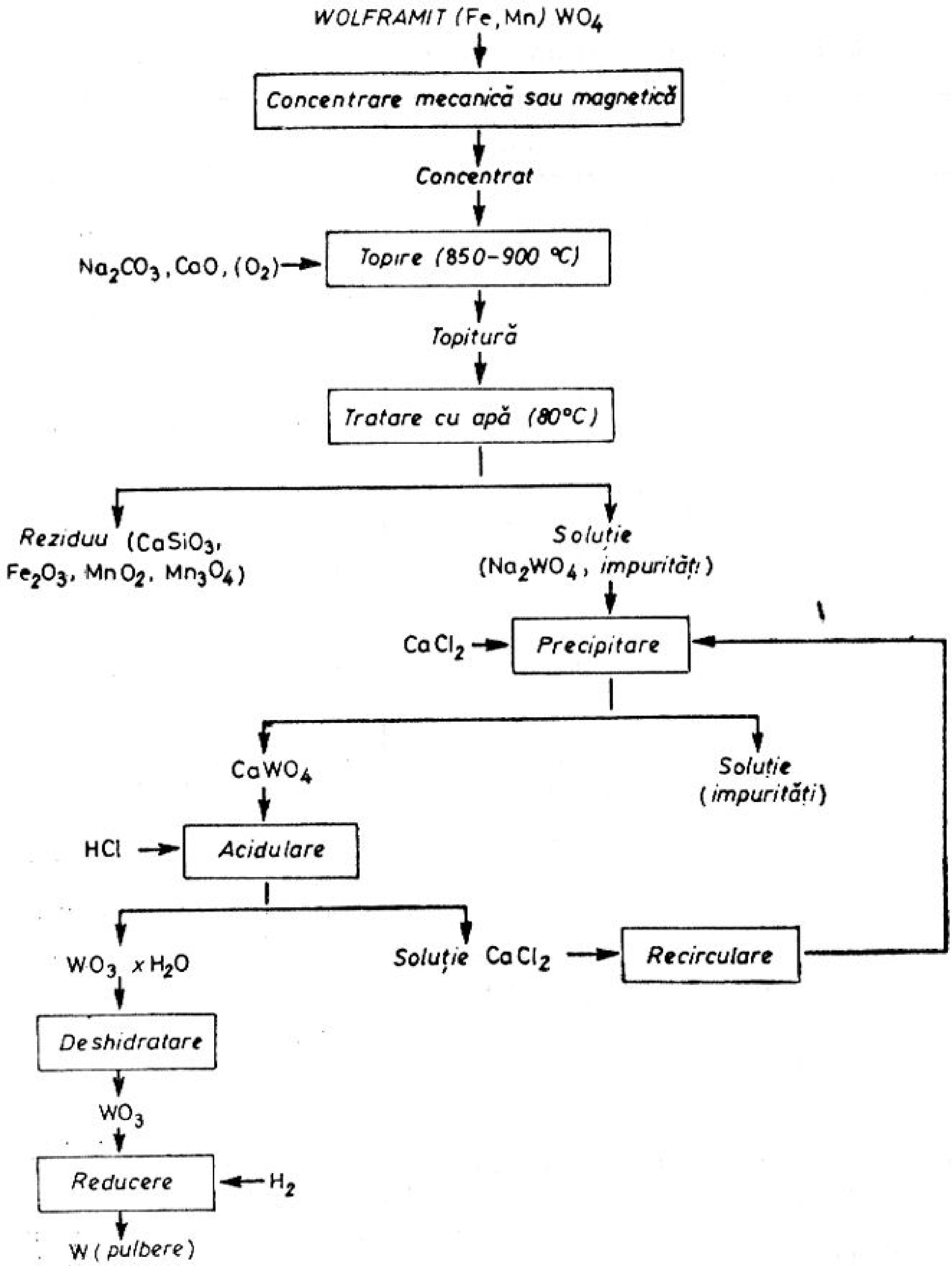


Fig. 37.1. Schema obținerii wolframului din wolframit.

37.2.1. COMBINAȚIILE Mo(VI) și W(VI)

1. *Oxizii* de tipul MeO_3 se obțin prin calcinarea metalelor, sulfurilor, a molibdaților (wolframaților).

Trioxidul de molibden este o pulbere albă, $d = 4{,}5$ g/cm³, *pt* 795 °C, $\Delta H = -180{,}3$ kcal/mol ; la încălzire devine galben. Este puțin solubil în apă și acizi diluați ; solubil în H_2SO_4 concentrat, HF, hidroxizi, carbonați alcalini și NH_4OH, cu formarea molibdaților respectivi. Prin topire

Stările de oxidare și configurația spațială a compușilor Mo și W

NO	NC	Configurație spațială	Exemple
Mo(−II), W(−II)	5	—	$[Mo(CO_5]^{2-}$
Mo(o), W(o), d^6	6	Octaedru	$[W(CO)_6]$; $[Mo(CO)\ I)]$, $[Mo(CO)_6]$ $[Mo(CN)_5NO]^{4-}$
Mo(I), W(I) · d^4	6	Complex-π	$(C_6H_6)_2Mo^+$
Mo(II), W(II), d^4	5	—	$Mo_2Cl_8^{4-}$; $[Mo(OCOH_3)_2]_2$
	6	Octaedru	$[Mo(diars)_2X_2]$; $[Mo(CO)_6]^{4-}$
	7	—	$[Mo(diars)_2(CO)_2X]^+$
	9	Compuși cluster	Mo_6Cl_{12}; W_6Cl_{12}
Mo(III), W(III), d^3	6	Octaedru	$[Mo(NCS)_6]^{3-}$, $[MoCl_6]^{3-}$, $[W_2Cl_9]^{3-}$
	8	Dodecaedru	$[Mo(CN)_7(H_2O)]^{4-}$
Mo(IV), W(IV), d^2	8	Complecși π	$(C_5H_5)_2\ WCl_2$; $(C_5H_5)_2MoCl_2$
	9		
	4	Tetraedru deformat	$[Mo(NMe_2)_4]$
	6	Octaedru	$[Mo(NCS)_6]^{2-}$; $(Mo(diars)_2Br_2]^{2+}$
	6	Prismă trigonală	$[WBr_4(MeCN)_2]$ MoS_2
	8	Dodecaedru sau antiprismă pătratică	$[Mo(CN)_8]^{4-}$; $[W(CN)_8]^{4-}$
Mo(V), W(V), d	5	Bipiramidă trigonală	$MoCl_{5(g)}$
	6	Octaedru	$Mo_2Cl_{10}(s)$; $[WF_6]^-$
	8	Dodecaedru sau antiprismă pătratică	$[Mo(CN)_8]^{3-}$; $[W(CN)_8^3]^{3-}$
Mo(VI), W(VI), d_0	4	Tetraedru	MoO_4^{2-}; MoO_2Cl_2; WO_4^{2-}; WO_2Cl_2
	5	—	$MoOCl_4$; $WOCl_4$
	6	Octaedru	MoO_6, WO_6 în poliacizi, WCl_6, MoF_6
	7	Bipiramidă pentagonală deformată	$[MoO_2F_4]^{2-}$; MoO_3, WO_3 (deformat) $[MoOCl_4(diars)]$
	8	—	$[MoF_8)^{2-}$; $[WF_8]^{2-}$

cu hidroxizi sau carbonați alcalini, formează, în funcție de raportul de combinare, *molibdați* sau *izopolimolibdați*. Poate fi redus la MoO_2, Mo de H_2, CO, NH_3, CH_4, metale alcaline, Al, Mg, C, Si.

Trioxidul de wolfram, WO_3 este colorat în galben, $d = 7{,}3$ g/cm³, *pt* 1475°C, $\Delta H = -200{,}8$ kcal/mol, are o comportare analoagă cu MoO_3.

2. *Molibdați (wolframați)*. MoO_3 și WO_3 se dizolvă în hidroxizi sau carbonați alcalini și NH_4OH și formează *molibdați (wolframați)*, de tipul $Me_2^IMo(W)O_4$. Ionul $MoO_4^{2-}(WO_4^{2-})$, cu hibridizare d^3s, *configurație spațială tetraedrică*, este *diamagnetic* și *izomorf* cu SO_4^{2-}, CrO_4^2, MnO_4^{2-}; sărurile alcaline, NH_4^+, Tl^+ și Mg^{2+} *sînt solubile*, iar celor a *altor metale* sînt *greu solubile*.

Prin tratarea progresivă a soluțiilor de molibdați (wolframați) cu soluții diluate de acizi se pot forma, prin condensare, diferite *izopolicombinații* de Mo(W)(VI), care la acidulare puternică (HNO_3), depun, în timp, un precipitat cristalin galben, cu compoziția $EO_3 \cdot 2H_2O$.

În condiții diferite, prin acidularea soluțiilor de $MoO_4^{2-}(WO_4^{2-})$ se obțin precipitate albe, voluminoase, cu formula $MeO_3 \cdot H_2O$, care tind să formeze soluții coloidale.

Soluția de $(NH_4)_2MoO_4$, prin acidulare cu HNO_3, în exces, este un reactiv de recunoaștere și determinare a acidului fosforic, cu care formează un precipitat galben de fosfomolibdat de amoniu (16.19.4.2), în mod analog reacționează acidul arsenic și acidul silicic.

Molibdații și wolframații formează minereuri în natură, sînt foarte stabili și nu *au caracter oxidant* (deosebire de cromați). Prin reducere în soluție apoasă, slab acidulată, de MoO_4^{2-}, WO_4^{-2} sau a unor suspensii de MoO_3, WO_3 în apă cu Sn(II), SO_2, hidrazină, H_2S etc. se obține *albastru de molibden (wolfram)*, amestec de oxizi și hidroxid ai Mo(V, VI), cu structuri de bază limită, $MoO(OH)_2$ și MoO_3.

Reducerea wolframaților alcalini cu hidrogen (electrolitic) sau a Na_2WO_4 topit cu Zn, se obțin *bronzuri de wolfram*, care se încadrează în formula generală $Me_n^IWO_3$ $(0 < n \leq 1)$. Sînt colorate de la galben auriu, pentru $n \approx 0{,}9$ la albastru-violet, pentru $n \approx 0{,}3$. Bronzurile de wolfram cu $n > 0{,}3$ au o mare inerție chimică, proprietăți semimetalice, luciu metalic și o bună conductibilitate electrică. Sînt insolubile în apă, acizi, exceptînd HF. În mediu alcalin, oxigenul le oxidează la wolframați:

$$Na_2MoO_4 + 3H_2S + 2HCl \rightarrow MoS_3 + 2NaCl + 4H_2O$$

3. *Combinații halogenate.* În tabelul 37.2 ... sînt indicate fluorurile și clorurile cele mai importante ale Mo și W. MoF_6 (*pt* 17,5°C, *pf* 35°C), WF_6 (*pt* 2,3°C, *pf* 17°C) se obțin prin sinteză directă; prin hidroliză formează *oxifluoruri*, de tipul MO_2X_2, WO_2X_2, $MoOX_4$ și WOF_4, mai stabile. În soluție apoasă formează *oxifluormolibdați (wolframați)*, cristalizați, de tipul: $M_2[MoO_3F_2]$, $M_2[MoO_2F_4]$, $M_3[MoO_2F_5]$, $M[WO_2F_3(H_2O)]$, $M_2[WO_2F_4]$ și $M_3[WO_3F_3]$, M = ioni ai metalelor alcaline.

Hexafluorurile formează cu MeF, *fluorocomplecși ca*: $M_2[MoF_8]$, $M[WF_7]$ și $M_2[WF_8]$.

Nu se cunoaște $MoCl_6$, în schimb s-a preparat MoO_2Br_2 și $MoOCl_4$.

În cazul wolframului se cunosc WCl_6, $WOCl_4$, WO_2Cl_2, $WOBr_4$, WO_2Br_2, WO_2J_2, precum și $WO_2X_4^{2-}$, $WO_2F_3^-$ și $WO_3F_3^{3-}$.

Tabelul 37.2

Fluorurile și clorurile Mo și W

II	III	IV	V	VI
	MoF_3 galben-brun nestabil	MoF_4 nestabil	$(MOF_5)_4$ galben *pt* 67°(*pf* 213°C	MoF_6 incolor *pt* 175°C; *pf* 35°C
		WF_4 roșu-brun nestabilă	$(WF_5)_4$ galben dipropor. la 25°C	WF_6 incolor *pt* 2,3°C; *pf* 17°C
$MoCl_2$	$MoCl_3$ roșu	$MoCl_4$ roșu	$(MoCl_5)_2$ verde închis *pt* 194°C; *pf* 628°C	$MoCl_6$ negru
		WCl_4 negru	(WCl_5)* verde închis	WCl_6 albastru-negru *pt* 275°C; *pf* 346°C

b: Compuși cluster Mo_6Cl_{12} galben; W_6Cl_{12}, cenușiu.

4. *Trisulfura de molibden*, MoS_3 se depune sub forma unui precipitat brun închis din reacția:

$$Na_2MoO_4 + 3H_2S + 2HCl \rightarrow MoS_3 + 2NaCl + 4H_2O$$

Se dizolvă în hidroxizi, sulfuri, polisulfuri alcaline cu formare de *tio*, *tioxi* sau *politiomolibdați*, puțin stabili, de tipul: $Me^I_2MoS_4$, $Me^I_2MoO_3S$, $Me^I_2MoO_2S_2$, respectiv $Me^I_3MoS_5$. Tiocombinațiile prin acidulare precipită MoS_3.

37.2.2. COMBINAȚIILE Mo ȘI W LA ALTE NO

La numere de oxidare inferioare +2 la +4 aceste elemente se *întîlnesc sub formă de cationi, puțin stabili, exceptînd cei complecși;* au *caracter reducător* și se oxidează la compuși cu *NO* superioare, dintre care cei hexavalenți sînt cei mai stabili și mai caracteristici. Trecerea de la o stare de oxidare la alta se face cu schimb de culoare.

Mo*(III)* nu constituie o stare de oxidare caracteristică, deosebire de Cr(III); compușii sînt nestabili și au caracter reducător; Se cunosc compuși simpli, MoO_3, $Mo(OH)_3$, MoX_3 (X = F, Cl, Br), Mo_2S_3 cît și complecși, cu stabilitate superioară.

W*(III)* se cunoaște numai sub formă de combinații complexe.

Mo*(IV)* *și* W*(IV)* se întîlnesc în MoO_2, WO_2, MoS_2, WS_2, MoX_4 (X = = F, Cl, Br), WX_4 (X = F, Cl, I), precum și în halogeno și pseudohalogeno-complecși de tipul $M^I_4[Me(CN)_8]$, $M^I_2[Mo(NCS)_6]$; $M^I_4[W(CN)_8.]$ $Me^I_4[Mo(CN)_4(OH_4]$, etc.

Mo*(V)* este mai bine reprezentat, atît în *combinații simple:* $MoO(OH)_3$, Mo_2O_5, MoX_5 (X = F, Cl), *oxohalogenuri*, Mo_2S_5 cît și *combinații complexe* $[Me(CN)_5]^{3-}$, $[MoOX_5]^{2-}$, $[MoOX_4]^-$, etc.

38

TECHNEȚIUL, $4d^65s^1$ ȘI RENIUL, $5d^56s^2$

38.1. CARACTERIZARE GENERALĂ

Techneţiul și reniul se aseamănă mult între ele, dar diferă simțitor față de mangan, cu toate că formează compuși analogi: MeO_2, MeO_4^- și $Me_2(CO)_{10}$. Astfel în cazul manganului compușii Mn(II) sînt caracteristici și cu cea mai mare stabilitate, în timp ce la Tc și Re, practic nu se întîlnește cationul Me^{2+}. În schimb Tc(IV, VII) și Re(III, IV, V și VII) sînt cele mai frecvente și caracteristice *NO*, față de Mn(II, IV și VII). Speciile cationice monoatomice sînt rar întîlnite, mai frecvente și mai caracteristice sub formă de combinații complexe.

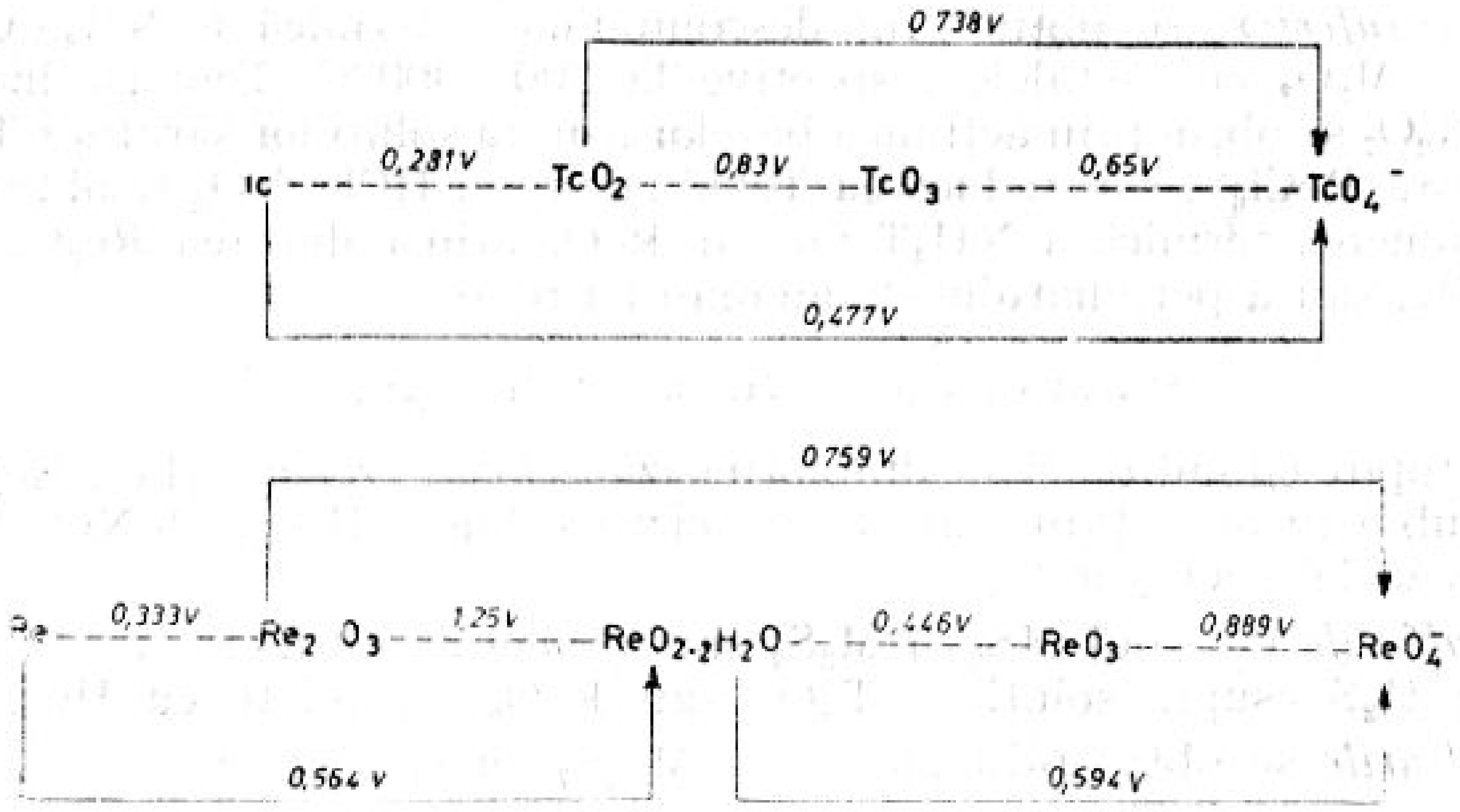


Fig. 38.1. Potențialele redox ale Mn, Tc și Re.

Re(III) formează halogenuri de tip trimer, $Re_3Cl_{12}^{3-}$, cu legături Re-Re întîlnite și la *NO* IV, în $Re_2X_9^-$, cu (Re-Re) = 2,71 Å și în $Ca_4Re_6O_{19}$, cu Re-Re = 2,42 Å, care conțin grupul $Re(O)_2Re$.

Compușii Tc și Re la *NO* inferioare sînt stabilizați cu liganzi donori π ca: ciclopentadiena, grupări carbonilice.

Tc(IV) și Re(IV) se comportă analog cu compușii metalelor tranziționale din seria 4*d* și 5*d* la *NO* IV; halogenocomplecșii corespunzători au însă o reactivitate inferioară celor analogi Mo(IV și W(IV), asemănîndu-se cu halogenurile complexe ale metalelor platinice.

Tc(V) (VI) și Re(V) (VI) sînt nestabili în soluție apoasă în absența liganzilor donori, ca ionul CN^-, *o*—fenilen bisdimetilarsina, etc., spre deosebire de Mo(VI) și W(VI) a căror compuși sînt caracteristici, iar Mo(V) și W(V), deși mai puțin stabili în mediu apos, prin complexare, își măresc simțitor stabilitatea.

În soluție apoasă numai oxoanionii TcO_4^- și ReO_4^- sînt bine cunoscuți, caracteristici, cu o stabilitate termică însemnată și cu caracter oxidant mult inferior MnO_4^-, așa cum rezultă din valorile potențialelor lor oxido-reducătoare (fig. 38.1.).

Cu toate asemănările acestor două elemente, între ele există și deosebiri, dintre care se menționează: *caracterul oxidant și stabilitatea termică* inferioară a *perrenaților* comparativ cu *perrenații;* ReF_7 *este stabilă*, TcF_7 *nu se cunoaște;* stabilitatea ReF_5 este inferioară TcF_5, a $ReCl_6$ superioară $TcCl_6$ și a $TcCl_4$ superioară $ReCl_4$. Tendința Re de a forma combinații complexe cu *NC* ridicate este superioară Tc, la care *NC* maxim este 8, în $[Tc(diars)_2Cl_4]ClO_4$.

38.2. COMBINAȚIILE TECHNEȚIULUI ȘI A RENIULUI

38.2.1. OXIZI ȘI SULFURI

1. Se cunosc oxizii: TcO_2, TcO_3, Tc_2O_7; Re_2O_3, Re_2O_5, ReO_3, Re_2O_7. *Heptaoxizii* obținuți prin arderea metalului în oxigen sînt compuși volatili, cu caracter de anhidridă a acizilor de tipul HMO_4.

Oxizii inferiori se obțin prin descompunerea termică a NH_4MO_4 sau încălzirea M_2O_7 cu metalele respective la 200–300 °C. Dioxizii hidratați $MO_2 \cdot 2H_2O_7$ se obțin prin acțiunea bazelor asupra soluțiilor sărurilor Tc(IV), Re(IV) sau $ReCl_6^{2-}$, sau reducerea TcO_4^- cu Zn în HCl. TcO_2 se obține prin descompunerea termică a NH_4TcO_4, iar ReO_2 prin reducerea Re_2O_7 cu H_2 sau cu Re, sau a perrenatului de amoniu cu reniu:

$$4NH_4ReO_4 + 3Re \rightarrow 7ReO_2 + 4NH_3 + 2H_2O$$

Prin topire cu hidroxizi alcalini formează *technați (renați)* (IV), $Me_2^IMoO_3$, greu solubili în apă. Prin tratare cu acizi oxidanți, H_2O_2, MeXO, dioxizii se oxidează la TcO_4^-, ReO_4^-.

2. *Sulfurile* de tipul MS_2 și M_2S_7 sînt *izomorfe;* ultimele se obțin prin acțiunea H_2S asupra soluțiilor TcO_4^- sau ReO_4^- acidulate cu HCl.

Disulfurile se obțin prin încălzirea Me_2S_7 cu sulf în vid.

38.2.2. HALOGENURI ȘI OXOHALOGENURI

Technețiul și reniul formează un număr mai mare de *halogenuri* de la ReI_2 la ReF_7, în timp ce la Tc se cunoaște numai $TcCl_4$, TcF_5 și TcF_6 și $TcCl_6$ (tabelul 38.1.

Tabelul 38.1

Halogenurile și oxohalogenurile Tc și Re

II	III	IV	V	VI	VII
		$TcCl_4$ $[TcX_6)^{2-}$(F, Cl, Br, I)	TcF_5 $[TcF_6]^-$	TcX_6(F, Cl) $TcOF_4$	— TcO_2X(F,Cl)
		$(Tc_2OCl_{10})^{4-}$ $Tc(CN)_6^{2-}$	$TcOX_3$(Cl, Br) $TcOCl_4^-$	TcF_6^- $[TcF_7)^-$	
ReX_2 (F,I)	ReF_3	ReF_4	(ReX_5)	ReX_6	ReF_7
	$(ReX_3)_3$ (Cl, Br, I)	$(ReX_4)_3$(Cl, Br, I)	(X = F, Cl, Br)	ReF_5X (F, Cl)	$ReOF_5$
	$(Re_2X_{12})^{3-}$	$[ReX_6]^{2-}$(F, Cl, Br)	$ReOX_3$(F, Cl)	ReO_2X_2	
	$[Re_3X_{10}]^-$	$[Re_2OCl_{10}]^{4-}$	$[ReF_6]^-$	$ReOX_4$ (F, Cl, Br)	ReO_2F_3
	$[Re_2X_8]^{2-}$	$[Re(OH)X_5]^{2-}$ (Cl, Br, I)	$[ReOX_5]^{2-}$ (Cl, Br)	ReF_7	ReO_3F_3
	(X = Cl,Br)		$[ReOX_4]^-$ (Cl, Br)	$[ReF_8]^{2-}$	X = F, Cl, Br;
	$[ReBr_4]^-$ $[Re_4Br_{15}]^{2-}$			$ReOX_5$(F, Cl) $[Re_2O_3Cl_8]^{2-}$	$[ReO_2F_2]^-$ $[ReO_3Cl_3]^{2-}$

Trihalogenurile Re(III) sînt de tipul Re_3X_9, (X = Cl, Br, I) și conțin legături Re–Re ~ 2,48 Å, care rămîn stabile, nealterate pînă la 600 °C, cînd substanțele se găsesc în stare gazoasă (fig. 38.2).

Halogenurile Re_3Cl_9 și Re_3Br_9 prin dizolvare în hidracizii respectivi sau prin reducerea catodică a perrenaților în mediu HX, formează com-

plecşi anionici de tipul $Re_3X_{12}^{3-}$, $Re_3X_{11}^{2-}$, $Re_3X_{10}^{-}$, $Re_4Br_{15}^{2-}$, primele trei tipuri păstrînd unităţile structurale Re_3X_9.

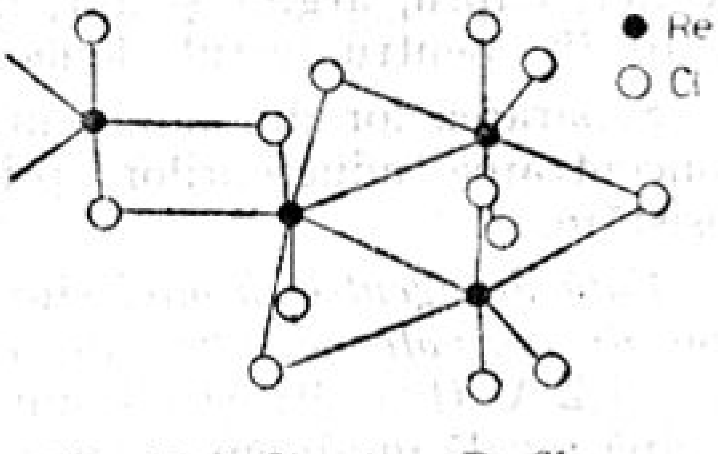


Fig. 38.2. Structura Re_3Cl_9.

Tetrahalogenurile, $TcCl_4$, ReF_4 şi $(ReX_4)_3$ (X = Cl, Br, I) hidrolizează uşor în apă şi formează $MO_2 \cdot nH_2O$. Tetrahalogenurile Tc şi Re pot forma halogenocomplecşi de tipul $[MX_6]^{2-}$, mai stabile în apă (tabelul 38.1).

Se cunosc şi *oxohalogenuri* ale: Tc(IV,) $[Tc_2OCl_{10}]^{4-}$, Tc(V), $TcOX_3$ (X = Cl, Br), Tc(VI), $TcOF_4$ şi Tc(VII), TcO_3X (X = F, Cl) şi Re(IV), $[Re_2OCl_{10}]^{4-}$, Re(V), $ReOX_3$ (X = F, Cl), Re(VI), ReO_2X_2 şi $ReOX_4$ (X = F, Cl, Br) şi Re(VII), $ReOF_5$, ReO_2F_3 şi ReO_3X (X = F, Cl, Br), care hidrolizează uşor.

38.2.3. OXOACIZI ŞI OXOSĂRURI

Oxidarea compuşilor Tc şi Re cu *NO* inferioare cu oxidanţi puternici (HNO_3, H_2O_2) duce la formarea *acidului tehnetic(VII)* sau *acidul pertehnetic*, $HTcO_4$, respectiv *renic*(VII) sau *acidul perrenic*, $HReO_4$, sau sărurile lor, dintre care $HTcO_4$, a fost izolat sub formă de cristale roşii, higroscopice. Sînt acizi tari ca şi $HClO_4$.

Pertehnaţii şi *perrenaţii* metalelor alcaline au o solubilitate analoagă percloraţilor, inferioară la $KReO_4$, 9,8 g/l faţă de $KTcO_4$, 125 g/l. Sînt stabili termic; $KTcO_4$ se topeşte la 540°C şi distilă fără descompunere la 1000°C. Sărurile lor cu cationi, cu raze mari, ca tetrafenilarsoniu, $(C_6H_5)_4As\ ReO_4$ şi tetrafenilfosfoniu $(C_6H_5)_4P\ ReO_4$, sînt insolubile în apă, dar solubile în cloroform; sînt utilizate în analiza cantitativă a Re. Au un caracter oxidant inferior MnO_4^- şi sînt reduşi de HCl, HBr şi HI la Tc(Re) (IV); perrenaţii nu sînt reduşi de HCl concentrat.

Se cunosc şi *mezo* şi *ortoperrenaţi*(VII), ca $Ba_3[ReO_5]_2$ şi $Ba_5[ReO_6]_2$, cît şi *renaţi*(VI) de tipul $Me_2^IReO_4$, nestabili; în soluţie apoasă suferă o reacţie de disproporţionare:

$$3M_2ReO_4 + 2H_2O \rightarrow 2MReO_4 + ReO_2 + 4MOH$$

39

METALELE PLATINICE

39.1. CARACTERIZARE GENERALE

Ruteniul, Ru, *rodiul*, Rh, *paladiul*, Pd, *osmiul*, Os, *iridiul*, Ir şi *platina*, Pt, metale care formează triadele 2 şi 3 din sub grupa VIII-a a sistemului periodic, sînt cunoscute sub denumirea de *metale platinice*. În natură aceste elemente se găsesc, de obicei, în stare nativă, asociate cu cantităţi mici

de fier, cupru, argint şi aur, în concentraţii de ordinul $10^{-6}\%$ pentru Pt şi $10^{-7}\%$ pentru restul elementelor.

Separarea lor din minereurile platinifere se face pe cale umedă, după concentrarea minereurilor, prin procedee complicate, asupra cărora nu insistăm.

Faţă de agenţii chimici sînt *stabile*, au *caracter* de *metale nobile*, cu *potenţiale normale pozitive, care cresc cu creşterea lui Z* de la +0,45 V (Ru) la +1,2 V (Pt). Ru şi Os sînt foarte rezistenţi la acizi, nu se dizolvă nici în apă regală în absenţa oxigenului. Prin topire alcalină oxidantă se dizolvă însă uşor, ca de exemplu:

$$Na_2O_2 + NaOH;\ KClO_3 + K_2CO_3;\ KNO_3 + K_2CO_3,\ etc.$$

$$Ru + KClO_3 + K_2CO_3 \rightarrow Na_2RuO_4 + KCl + CO_2.$$

Rodiul şi iridiul sînt rezistenţi la acizi, exceptînd HCl în prezenţa oxigenului sub presiune, sau a $NaClO_3$ la 125—150°C; Rh, fin divizat, se dizolvă în apă regală şi în H_2SO_4 concentrat la cald.

Paladiul se dizolvă în HNO_3 concentrat, $HCl + Cl_2$, iar platina în apă regală, conform reacţiei:

$$3Pt + 12HCl + 4HNO_3 \rightarrow 3PtCl_4 + 4NO + 8H_2O;$$

$$3PtCl_4 + 6HCl \rightarrow 3H_2[PtCl_6]$$

Elementele cele mai electronegative ca: F_2, O_2, Cl_2, S_8, P_4, nu au la temperatura ordinară nici o acţiune asupra acestor metale; la temperaturi ridicate reacţionează formînd compuşii respectivi. Astfel Ru, Os, Rh, Ir şi Pd se combină, la încălzire, destul de uşor cu oxigenul, formînd oxizii respectivi. Platina nu reacţionează cu oxigenul, Ru şi Os încălzite la roşu formează cu clorul, triclorurile respective. De asemenea Pd, Pt la roşu reacţionează cu fluorul şi clorul. Faţă de sulf, afinitatea cea mai mare o au Pd şi Pt, iar cea mai mică Ru şi Os.

Ru şi Os pe deoparte, Rh—Ir şi Pd—Pt pe de altă parte, cu structuri electronice exterioare analoage şi raze atomice foarte apropiate, formează compuşi analogi.

Funcţionează cu numere de oxidare variabile de la +1 la +8. Tendinţa de a forma *compuşi cu numere de oxidare superioare scade în triade cu creşterea lui Z*, după cum urmează; (numerele de oxidare caracteristice sînt subliniate).

Ru: *2*, *3*. 4, 5, *6*, 7, 8; Rh: 1, 2, *3*, 4; Pd: 0, *2*, 3, *4*

Os: 2, 3, *4*, *6*, *8*,; Ir: 0, 2, *3*, *4*, 6; Pt: 0, *2*, 3, *4*, 6

Ruteniul şi osmiul formează ca şi Tc şi Mn, elemente vecine în sistemul periodic, compuşi de tipul MeO_4^{2-}, analogi feraţilor (VI), FeO_4^{2-} şi manganaţilor (VI) MnO_4^{2-}; Ru formează chiar *perrutenaţi* RuO_4^-, analogi permanganaţilor, MnO_4^-.

Rodiul şi iridiul manifestă ca şi cobaltul, cu care formează aceeaşi triadă verticală, o tendinţă însemnată de a forma amino complecşi de tipul $[M(NH_3)_6X_3]$, cu $NC = 6$ în care M are starea de oxidare +3.

Paladiul şi platina se aseamănă prin afinitatea lor mare faţă de sulf, cu Ag şi Au, elemente care urmează după ele în sistemul periodic.

39.2. COMBINAȚIILE METALELOR PLATINICE

Chimia metalelor platinice nu poate fi tratată, în general, din cauza unor deosebiri însemnate în funcție de stabilitatea diferitelor stări de oxidare și stoechiometria acestora. Cu toate acestea se pot evidenția următoarele aspecte generale:

1. Metalele platinice formează un număr însemnat de compuși binari, oxizi, sulfuri, fosfuri, siliciuri, boruri etc., dintre care cele mai importante sînt halogenurile.

2. Chimia lor în soluție apoasă este limitată, practic, la combinații complexe. Acvoionii Ru(II), Ru(III), Rh(III) și Pd(II), se formează în lipsa altor liganzi complexanți, în prezența anionilor ClO_4^-, BF_4^-, etc.

În compușii cordinativi ai acestor metale predomină oxocompușii, halogenocompușii și cei care conțin liganzi cu azot, fosfor, arsen și sulf.

3. Metalele platinice formează combinații cu liganzi donori π, carbonili metalici, complecși cu olefine, acetilene, trialchil și triaril fosfine, complecși micști cu PR_3 și CO.

4. Formează hidruri complexe, folosite în hidrogenarea catalitică și izomerizări, cu legături Me—Me.

5. Ionii cu configurație d^8, Rh(I), Ir(I), Pd(II), și Pt(II) formează complecși *plan pătratici*, care participă la reacții de adiții oxidative.

39.2.1. OXIZII

Metalele platinice formează oxizi anhidrii (tabelul 39.1) și oxizi hidratați.

Tabelul 39.1

Oxizii anhidri ai metalelor platinice

Oxid	*Culoare*	*Structură*	*Obținere*
RuO_2	Albastru-negru	Rutil	Ru + O la 1250°C $RuCl_3 + O_2$ la 500—700°C
RuO_4	Galben-portocaliu *pt* 25°C; *pf* 100°C	Molecule tetraedrice	
OsO_2	Brun-negru	Rutil	Încălzirea $OsO_2 \cdot nH_2O$, a Os în NO sau OsO_4
OsO_4	Cristale incolore *pt* 40°C; *pf* 101°C	Molecule tetraedrice	Încălzirea Os în aer
Rh_2O_3	Brun	$\alpha-Al_2O_3$	Încălzirea Rh(III) nitrat sau $Rh_2O_3 \cdot 2H_2O$
RhO_2	Negru	Rutil	Încălzirea $Rh_2O_3 \cdot nH_2O$ la 700—800°C în prezența O_2 sub presiune
Ir_2O_3	Brun	$\alpha-Al_2O_3$	Încălzirea $K_2IrCl_6 + Na_2CO_3$
IrO_2	Negru	Rutil	Ir + O_2; disociază > 1100°C
PdO	Negru		Pd + O_2; disociază la 875°C; insol. acizi
PtO_2	Brun		Deshidratarea $PtO_2 \cdot nH_2O$; descompune la 650°C

* În oxigen la 800—1500°C și oxizii gazoși: RuO_3, OsO_3, RhO_2, IrO_3, PtO_2; în stare solidă este incertă existența: RuO_3, OsO_3, Ru_2O_5, Rh_2O_5, OsO_3, Ru_2O_3.

1. *Dioxizii* ruteniului și osmiului sînt inerți față de acizi; sînt reduși de hidrogen la metalele respective, și disociază termic în elemente. Dioxizii rodiului și iridiului au o stabilitate inferioară și caracter oxidant puternic.

RuO_2 și OsO_2 prin topire alcalină oxidantă, formează *rutenați, osmiați*(VI):

$$3RuO_2 + 6KOH + KClO_3 \rightarrow 3K_2RuO_4 + KCl + 3H_2O$$

2. *Tetrooxizii*, RuO_4 și OsO_4 sînt volatili, foarte toxici, cu miros caracteristic.

Se dizolvă în hidroxizi alcalini, conform reacțiilor:

$$4RuO_4 + 4OH^- \rightarrow 4RuO_4^- + 2H_2O + O_2;\ 4RuO_4^- + 4OH^- \rightarrow 4RuO_4^{2-} + 2H_2O + O_2$$

$$OsO_4 + 2OH^- \rightarrow [OsO_4(OH)_2]^{2-}$$

3. *Oxizii hidratați* de tipul $MO_2 \cdot nH_2O$, $M_2O_3 \cdot nH_2O$ și $PdO \cdot nH_2O$ se obțin sub formă de precipitate la acțiunea hidroxizilor alcalini asupra soluțiilor halogenurilor sau azotaților metalelor platinice. Proaspăt precipitați sînt ușor solubili în acizi.

39.2.2. SULFURI

Se pot obține prin acțiunea H_2S asupra sărurilor respective în soluție apoasă sau prin sinteză directă. Se cunosc atît sulfuri stoechiometrice cît și faze nestoechiometrice, stabile pentru anumite compoziții sau temperaturi. Sînt de tipul MeS(Pd, Pt), Me_2S_3(Rh, Ir), MeS_2(Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), colorate, insolubile în acizi, exceptînd HNO_3 și apa regală.

39.2.3. HALOGENURI

Metalele platinice formează halogenuri de tipul MeX_n, unde $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ (tab. 39.2). Se pot obține fie prin sinteză directă din elemente la încălzire între 250—800°C, fie prin încălzirea sau reducerea celor superioare, pentru cele cu numere de oxidare inferioare:

$$2OsCl_3 \rightarrow OsCl_2 + Cl_2;\ 2IrF_6 + Ir \rightarrow 3IrF_4;$$

$$3RuF_5 + I_2 \rightarrow 2RuF_3 + 2IF_3;\ H_2[PtCl_6] \rightarrow PtCl_4 + 2HCl.$$

Clorura de platină (IV) se poate obține prin încălzirea la 300°C a acidului hexacloroplatinic (IV).

Sînt substanțe solide, de obicei colorate, cu caracter ionic cele cu numere inferioare de oxidare (II—III) și caracter covalent cele cu numere superioare de oxidare (IV—VI). Intensitatea culorii crește cu deformabilitatea anionului de la floruri, puțin colorate, la ioduri puternic colorate; în același sens variază caracterul covalent, care crește și cu numărul de oxidare al metalului.

Solubilitatea lor *în apă scade cu creșterea numărului de oxidare* al metalului și *cu creșterea lui Z a halogenului;* din această cauză bromurile și iodurile se pot obține și prin acțiunea KBr sau KI asupra clorurilor respective.

Halogenurile cu numere de oxidare superioare au puncte de topire joase, sînt volatile (OsF_6 *pt* 35°C, *pf* 47°C; IrF_6 *pt* 44°C, *pf* 53°C; PtF_6 (*pt* 57°C, sublimă la 155°C), au caracter covalent și hidrolizează ușor.

Tabelul 39.2

Halogenuri ale metalelor platinice

Număr de oxidare	*Tipuri halogenuri*	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
+1	MeX				OsI		
+2	MeX_2	$RuCl_2$		PdF_2 violet $PdCl_2$ roșu $PdBr_2$ roșu-negru PdI_2 negru	$OsCl_2$ OsI_2		$PtCl_2$ negru-roșu $PtBr_2$ brun PtI_2 negru
+3	MeX_3	RuF_3 brun $RuCl_3$ brun $RuBr_3$ brun RuI_3 negru	RhF_3 roșu $RhCl_3$ roșu $RhBr_3$ roșu RhI_3 negru		$OsCl_3$ roșu $OsBr_3$ negru OsS_3 negru	IrF_3 $IrCl_3$ roșu $IrBr_3$ galben IrI_3 negru	$PtCl_3$ verde $PtBr_3$ verde-negru $PtBr_3$ negru
+4	MeX_4	RuF_4 galben $RuCl_4$	RhF_4 roșu	PdF_4 roșu	OsF_4 galben $OsCl_4$ negru $OsBr_4$ negru	IrF_4 $IrCl_4$? $IrBr_4$?	PtF_4 galben-brun $PtCl_4$ PtI_4
+5	MeX_5	$(RuF_5)_4$ verde *pt.* 86,5 °C *pf.* 227 °C	$(RhF_5)_4$ roșu		$(OsF_5)_4$ *pt* 70 °C *pf* 226 °C	$(IrF_5)_4$ galben-brun *pt* 104 °C	$(PtF_5)_4$ roșu *pt.* 80 °C
+6	MeX_6	RuF_6 brun *pt* 54 °C	RhF_6		OsF_6 galben *pt* 32 °C *pf* 47 °C	IrF_6 galben *pt* 44,8 °C *pf* 83,6 °C	PtF_6 roșu

Tetrafluorurile formează *aducți* cu BrF_3 în care există ioni $[BrF_2]_2^+$ $[MeF_6]^{2-}$.

Pentafluorurile Ru, Os, Rh și Ir sînt, de obicei, polimerizate de tipul $(MeF_5)_4$ și au *pt* sub 100 °C ; la încălzire își schimbă culoarea probabil datorită depolimerizării.

Hexafluorurile sînt oxidanți puternici ; la încălzire se descompun ușor în pentafluorură (Ru, Rh) sau tetrafluoruri (Pt).

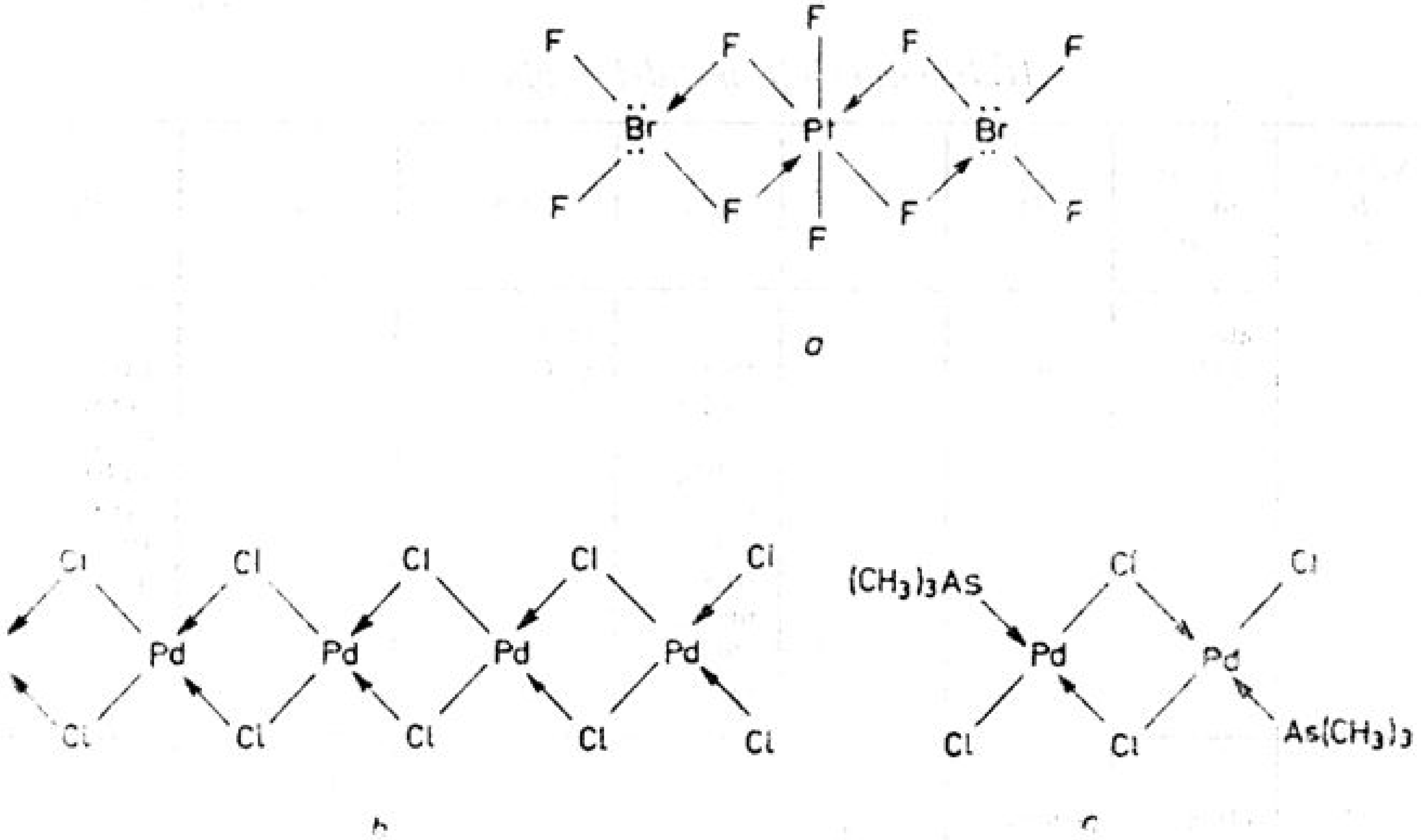


Fig. 39.1. Structura unor compuși ai metalelor platinice:
a — $[BrF]_2[PtF_6]$; *b* — $[PdCl_2]n$; *c* — $[PdCl_2 \cdot As(CH_3)_3]_2$.

Stabilitatea lor termică este mică și scade în ordinea:

$$Os > Ir > Pt \text{ și } Ru > Rh.$$

Atacă sticla la temperatură ordinară, iar cu oxigenul formează *hexafluoroplatinatul (rutenatul), de dioxigenil,* $O_2^+[PtF_6]$, iar cu xenonul, $Xe[PtF_6]$ (12.1).

Tetrabromura $PtBr_4$ și PtI_4 la încălzire în jur de 180 °C se descompun în PtX_2.

Halogenurile, cu numere inferioare de oxidare (II, III) *formează* cu exces de halogenuri alcaline, *halogenocomplecși* (tab. 39.3). Astfel $PtCl_2$, colorată

Tabelul 39.3

Halogenocomplecșii metalelor platinice

Număr de oxidare		Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
+2	MeX_4^{2-}			PdF_4^{2-} $PdCl_4^{2-}$ $PdBr_4^{2-}$ PdI_4^{2-}			$PtCl_4^{2-}$ $PtBr_4^{2-}$
+3	MeX_4^- MeX_6^{3-}	$RuCl_4^-$ $RuBr_4^-$ RuF_6^{3-} $RuCl_6^{3-}$ $RuBr_6^{3-}$	$RhCl_4^-$ $RhBr_4^-$ RhF_6^{3-} $RhCl_6^{3-}$		OsF_6^{3-} $OsCl_6^{3-}$ $OsBr_6^{3-}$	IrF_6^{3-} $IrCl_6^{3-}$	
+4	MeX_6^{2-}	RuF_6^{2-} $RuCl_6^{2-}$ $RuBr_6^{2-}$	RhF_6^{2-} $RhCl_6^{2-}$	PdF_6^{2-} $PdCl_6^{2-}$ $PdBr_6^{2-}$	OsF_6^{2-} $OsCl_6^{2-}$ $OsBr_6^{2-}$	IrF_6^{2-} $IrCl_6^{2-}$ $IrBr_6^{2-}$	PtF_6^{2-} $PtCl_6^{2-}$ $PtBr_6^{2-}$
+5	MeX_6^-	RuF_6^-	RhF_6^-	—	OsF_6^-	IrF_6^-	PtF_6^-

în brun-verde, insolubilă în apă, este solubilă în HCl cu formare de $H_2[PtCl_4]$, cunoscut numai în soluție, sau sub formă de săruri, colorate în roșu aprins, solubile cele alcaline. $PdBr_2$ (*pt* 627 °C) și PdI_2 sînt colorate și insolubile, se dizolvă în KBr și KI și formează, $K_2[PdBr_4]$, respectiv, $K_2[PdI_4]$.

Anhidră $PdCl_2$ formează lanțuri coplanare infinite de tipul $(PdCl_2)_n$ (fig. 39.2, *b*). Cu amine, fosfine etc. formează complecși de tipul L_2PdCl_2 sau $[LPdCl_2]_2$ (fig. 39.2, *c*).

Oxidul de carbon reduce $PdCl_2$ la Pd, reacție folosită la identificarea CO:

$$PdCl_2 + CO + 3H_2O = Pd + CO_2 + 2HCl + 2H_2O$$

39.3. PALADIUL (II, IV) ȘI PLATINA (II, IV)

Paladiul și platina formează compuși caracteristici cu *NO* +2 și +4 (tab. 39.4). Compușii Pd(II) sînt mai stabili decît cei ai Pt(II), iar cei ai Pt(IV) mai stabili decît cei ai Pd(II). *Majoritatea compușilor* Pd(II) și Pt(II) se întîlnesc în *combinații complexe*, cationice, sau anionice, *plan pătratice, diamagnetice,* cu *hibridizare dsp*^{2}, avînd ca liganzi, de preferință azotul, X^-, CN^-, SCN^-, P, As, și mai rar oxigenul și fluorul.

Tabelul 39.4

Stările de oxidare și configurația compușilor Pd *și* Pt

NO	*NC*	*Configurația spațială*	*Exemple*
Pd(O), Pt(O), d^{10}	3 4 4	Plană Tetraedru	$Pd(PPh_3)_3$ $Pt(PPh_3)_3$ $[Pd(PF_3)_4]$
Pd(II), Pt(II), d^8	4 5 6	Plană Bipiramidală trigonală Octaedru	$(PdCl_2)_n$; $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$; $[PtCl_4]^{2-}$; $[Pd(CN)_4]^{2-}$, $[Pdpy_2Cl_2]_2$; PtO; PdO; PtS; $[Pd(diars)_2Cl]$, $[Pt(SnCl_3)_5]^{3-}$ $[PtNOCl_5]^{2-}$, PdF_2
Pd(IV), Pt(IV), d^6	6	Octaedru	$[PdCl_6]^{2-}$; $[Pt(NH_3)_6]^{2+}$ $[Pt\ en_2Cl_2]^{2+}$
Pt(V), d^5	6	Octaedru	$[PtF_6]^-$
Pt(VI), d^4	6	Octaedru	PtF_6; $PtOF_4$; PtO_3;

Halogenocomplecșii de tipul, $Me_2[MeX_4]$, ai metalelor alcaline sînt solubili, cu o culoare care se intensifică de la F^- la J^-. Prin înlocuirea parțială sau totală a anionilor X^- din MeX_4^{2-} cu amoniac sau amine se obțin *halogenoamine*, de tipul, $[MeAX_3]^-$ la $[MeA_4]^{2+}$; cele de tipul $[MeA_2X_2]$, neelectrolitice, prezintă izomeria cis-trans.

Se cunosc şi halogenoamine de tipul $[MeL_4]^{2+}[MeX_4]^{2-}$, ca de exemplu *sarea Magnus*, colorată în verde $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$, $[Pd(NH_3)_4][Pd(SCN)_4]$.

Pd(IV) şi Pt(IV) formează numai *combinaţii complexe, octaedrice, (hibridizare d^2sp^3), diamagnetice;* ele sînt necaracteristice pentru Pd(IV) şi au stabilitate inferioară Pt(IV).

Ionul $[PdX_6]^{2-}$ (X = F, Cl, Br) este colorat şi stabil; $[PdF_6]^{2-}$ colorat în galben, hidrolizează uşor şi formează oxid de paladiu hidratat.

Halogenoplatinaţii (IV), $Me^I_2[PtX_6]$ sînt stabili şi coloraţi de la galben, $[PtCl_6]^{2-}$ la negru $[PtJ_6]^{2-}$; $Me^I_2[PtCl_6]$ derivă de la $H_2[PtCl_6]\cdot H_2O$, denumit impropriu şi *clorură de platină*. Hexahalogenoplatinaţii (IV) de K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Ag^+, şi Tl^+ sînt greu solubili; solubilitatea lor scade de la $[PtCl_6]^{2-}$ la $[PtJ_6]^{2-}$.

Ionul $[PtF_6]^{2-}$ este puţin hidrolizat, spre deosebire de $[PdF_6]^2$. Prin reducere ionul $[PtX_6]^{2-}$ trece în $[PtX_4]^{2-}$. Hexacloroplatinaţii (IV) prin tratare cu hidroxizi alcalini formează săruri ale *acidului hexahidroxiplatinici* (IV), $H_2[Pt(OH)_6]$, cunoscute sub formă de precipitate albe-gălbui. *Hexahidroxiplatinatul*(IV) *de potasiu*, $K_2[Pt(OH)_6]$, este izomorf cu $K_2[Sn(OH)_6]$.

Aminele complexe ale Pt(IV) sînt numeroase; se cunosc *hexamine* de tipul, $[PtAm_6]X_4$, *acidopentamine*, $[PtAm_5X]X_3$, *diacidotetramine* $[PtAm_4X_2]X_2$, cu modificaţiile izomere cis- şi trans, *triacidotriamina* $[PtAm_3X_3]X$, *tetraacidodiamine*, $[PtAm_2X_4]$, cu izomeri cis-şi trans şi *pentaacidomonoaminele*, M $[PtAmX_5]$ (*sărurile lui* C o s s a), unde Am = NH_3, $NH_2 - NH_2$, NH_2OH, etilendiamină, piridină, chinoleină etc.,iar X = ioni de halogenuri, CN^-, SCN^-, NO_2^-, OH^- etc.

40

ARGINTUL, $4d^{10}5s^1$ ŞI AURUL, $5d^{10}6s^1$

40.1. CARACTERIZARE GENERALĂ

Cuprul, argintul şi aurul, elemente tranziţionale de tip d, care formează grupa I, *b*, prezintă asemănări dar şi deosebiri Cu—Ag sau Ag—Au. Se menţionează, astfel; *structura cristalină cfc* a Cu, Ag, Au; *izomorfismul structurii* Cu_2O şi Ag_2O *cci, stabilitatea halogenocomplecşilor* Cu(I) şi Ag(II), care creşte cu creşterea lui *Z* şi a halogenului, invers faţă de halogenocomplecşii majorităţii metalelor; *formarea de complecşi analogi* pentru Cu(I), Ag(I) şi într-o măsură mai mică pentru Au(I), ca de exemplu: $[MeCl_2]^-$ $[Me(CN)_2]^-$; *unii complecşi* ai Cu(II) şi Ag(II) *sînt izomorfi*, iar Ag(III), Au(III) şi Cu(III) formează *complecşi similari*.

Argintul şi aurul sînt metale nobile, cu cea mai ridicată ductibilitate, maleabilitate şi conductibilitate electrică şi termică.

Din punct de vedere al *reactivităţii chimice* sînt stabile în aer şi apă şi au o *reactivitate redusă*. Reacţionează lent cu halogenii, iar Ag prezintă

o afinitate mare față de sulf, cu care formează Ag_2S, colorată în negru. Reacția explică înnegrirea superficială a Ag în aer, din cauza H_2S conținut:

$$4Ag + 2H_2S + O_2 \rightarrow 2Ag_2S + 2H_2O$$

Argintul și aurul au potențiale normale pozitive, Ag, $E_0 = 0{,}80$ V și Au, $E_0 = 1{,}68$ V și se dizolvă numai în acizi cu caracter oxidant. Aurul se dizolvă numai în *„apă regală"*, conform reacției:

$$Au + HNO_3 + 3HCl \rightarrow AuCl_3 + NO + 2H_2O$$

Argintul și aurul se dizolvă și în soluții de cianuri alcaline, proprietate utilizată la extragerea lor din minereuri:

$$4M + 8CN^- + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4[M(CN)_2]^- + 4HO^-$$

$$4[M(CN)_2]^- + 2Zn \rightarrow 2[Zn(CN)_4]^{-2} + 4M;\ (M = Ag,\ Au).$$

Ionul Ag^+ este incolor, *diamagnetic* și *nehidratat* și are o *putere mare de polarizare*, el însuși fiind ușor polarizat. Ionul Ag^+ formează un număr mare de săruri colorate, în general insolubile, după cum urmează:

a) insolubile în apă și acid azotic, cele provenite de la anionii: Cl^-, Br^- CN^-, SCN^-, $SeCN^-$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, IO_3^-;

b) insolubile în apă și *acid acetic diluat* cele provenite de la anionii: CrO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, BrO_3^-, PO_3H^{2-};

c) insolubile în apă, în acid azotic și acid acetic diluat, cele provenite de la anionii: CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, precum și combinații complexe cu $NC = 2-4$.

Solubile în apă și disociate sînt numai sărurile Ag(I) cu anioni greu polarizabili ca: ClO_3^-, ClO_4^-, F^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, CH_3COO^-.

Sărurile Ag(I) insolubile în apă, se solubilizează ușor în NH_3, $Na_2S_2O_3$, cianuri, tiocianați și halogenuri alcaline, cu care formează complecși solubili.

Ionul Ag^+ are un caracter oxidant puternic, $E_0 = 0{,}80$ V; se reduce ușor la Ag metalic (oglindă de argint) și acționează uneori catalizator în oxidarea Mn^{2+} cu $S_2O_8^{2-}$ la MnO_4^- (9.5.1.3), etc.

Ionul Ag^+ se aseamănă și cu ionii metalelor alcaline deoarece au raze apropiate, Ag^+ (1,13 Å), Na^+ (0,98 Å), K^+ (1,39 Å). Astfel Ag(OH), este o bază tare, ca și hidroxizii metalelor alcaline; azotatul, sulfatul și percloratul, de argint sînt izomorfi cu sărurile respective de sodiu. Sărurile de argint cu acizii tari nu hidrolizează ca și cele ale metalelor alcaline, iar azotatul de argint disociază termic în $NaNO_2$ și oxigen ca și azotatul de sodiu.

Compușii argintului(I) se aseamănă și cu cei ai Cu(I). Astfel Ag_2O și Cu_2O au aceleași structuri. Cu(I), Ag(I) și Au(I) formează complecși de același tip: $[MeX_2]^-$, $[MeX_3]^-$.

Ag(II) și Cu(II) cît și Ag(III) și Cu(III) formează *complecși izomorfi* sau asemănători, fără a mai aminti caracterul oxidant al acestor ioni.

Ag(I) ca și Au(I), Cu(I) și Hg_2^{2+} prezintă o tendință însemnată de a forma complecși cu $NC = 2$, liniari, cu *hibridizare sp*.

Stările de oxidare și configurația spațială a compușilor Ag și Au sînt indicate în tabelul 40.1.

Tabelul 40.1

Stările de oxidare și configurația compușilor argintului și aurului

NO	NC	Configurația spațială	Exemple
Ag(I), d^{10}	2	Liniară	$[Ag(CN_2)]^-$ $[Ag(NH_3)_2]^+$
	4	Tetraedrică	$[Ag(SCN)_4]^{3-}$; $[Ag(PPh_3)_4]^+$
	6	Octaedrică	AgF; AgCl; AgBr (Structura NaCl)
Ag(II), d^9	4	Plană	$[Ag(py)_4]^{2+}$
		Octaedru deformat	$[Ag(2,6\text{-piridin dicarboxilat})_2]H_2O$
Ag(III), d^8	4	Plană	$[AgF_4]^-$
	6	Octaedru	$[Ag(IO_6)_2]^{7-}$; $CsKAgF_6$
Au(I), d^{10}	2	Liniară	$[Au(CN)_2]^-$; $(AuI)_n$
	4	Tetraedru	$[Au(diars)_2]^+$
Au(III), d^8	4	Plană	$[AuBr_4]^-$; Au_2Cl_6
	5	Bipiramidală Trigonală	$K[Au(NO_3)_4]$ $[Au(diars)_2I]^{2+}$
	6	Octaedru	$[AuBr_6]^{3-}$

40.2. COMBINAȚIILE Ag (I)

40.2.1. COMBINAȚIILE Ag(I)

1. *Oxidul de argint* (I) Ag_2O. Se obține sub forma unui precipitat brun-negricios, la tratarea soluțiilor sărurilor solubile de argint cu alcalii, datorită instabilității hidroxidului de argint, proprietate generală a hidroxizilor metalelor nobile.

Într-o cantitate mare de apă, oxidul de argint se dizolvă simțitor, obținându-se soluții cu caracter bazic însemnat:

$$Ag_2O + H_2O \rightarrow 2AgOH \rightleftarrows 2Ag^+ + 2OH^-$$

Din această cauză, sărurile solubile de argint ale acizilor tari nu hidrolizează și au în soluții apoase o reacție neutră.

Oxidul de argint este un ***agent oxidant puternic;*** astfel oxidează, de exemplu, apa oxigenată la oxigen, Cr(III) la Cr(VI), conform reacțiilor:

$$Ag_2O + H_2O_2 = 2Ag + H_2O + O_2$$

$$3Ag_2O + 2Cr(OH)_3 + 4NaOH \rightarrow 2Na_2CrO_4 + 6Ag + 5H_2O$$

Cu NH_4OH formează compușii de mai jos, care final trec în Ag_3N, extrem de exploziv:

$$3[Ag(NH_3)_2(OH)\xrightarrow[-(3NH_3+3H_2O)]{} 3AgNH_2 \xrightarrow[-2NH_3]{} Ag_3N \rightarrow N_2 + 3Ag.$$

2. *Sulfura de argint* (I), Ag_2S. Se găsește în natură sub formă de minereu. Precipită din soluțiile sărurilor de argint prin barbotare de hidrogen sulfurat. Formează un precipitat negru, fiind cea mai insolubilă sare a argintului ($P_s = 5{,}7 \cdot 10^{-51}$). Se dizolvă în acid azotic concentrat la cald și în soluție de KCN:

$$Ag_2S + 4NaCN = 2Na[Ag(CN)_2] + Na_2S.$$

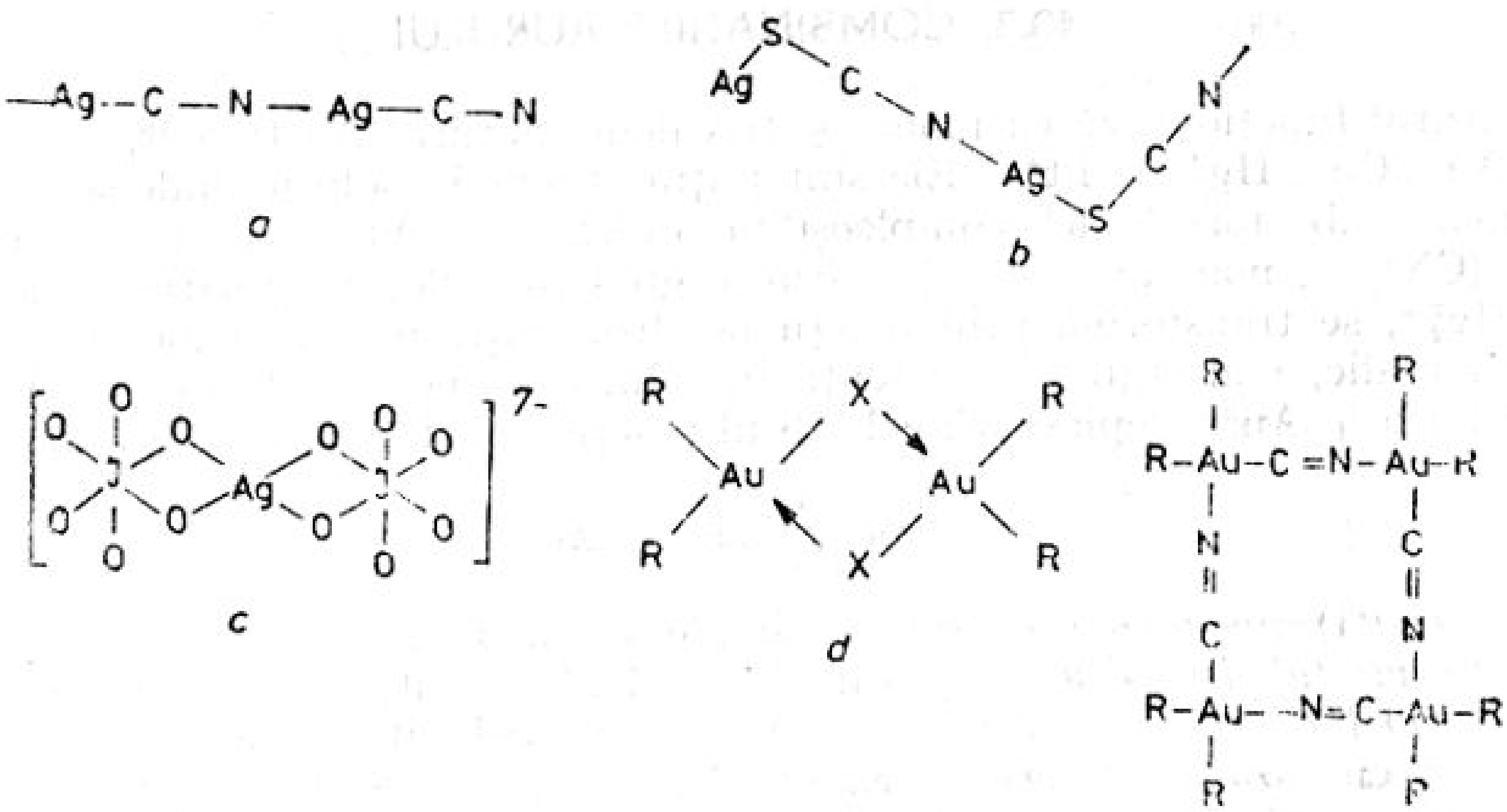


Fig. 40.1. Structura unor compuşi ai argintului şi aurului:
a — AgCN; *b* — AgSCN; *c* — $[Ag(JO_6)_2]^{7-}$; *d* — $(R_2AuX)_2$; *e* — $(R_2AuCN)_4$;

Încălzită peste 1000°C este oxidată de oxigen la Ag_2SO_4.

3. *Halogenurile de argint, AgX* sînt insolubile în apă, exceptînd AgF, cu $P_s = 1,81 \cdot 10^{-10}$; $3,3 \cdot 10^{-13}$; $8,5 \cdot 10^{-17}$. Pseudohalogenurile Ag(I), AgCN, AgSCN, analoage AgX, sînt compuşi covalenţi cu structuri în lanţ (fig. 10.1).

4. *Azotatul de argint*, $AgNO_3$, formează cristale incolore, nehigroscopice, cu *pt* 209°C. Colorează pielea în negru, de unde şi denumirea de *piatra iadului*. Încălzit peste 300°C pierde o parte de oxigen, transformîndu-se în $AgNO_2$, apoi în Ag metalic.

5. *Sulfatul de argint*(I); Ag_2SO_4 cu $d = 5,45$ g/cm³, *pt* 652°C, cu solubilitate inferioară azotatului, ***carbonatul de argint***, Ag_2CO_3 şi *fosfatul de argint*, Ag_3PO_4, insolubili, şi coloraţi în galben, au o comportare normală.

40.2.2. COMBINAŢIILE Ag(II) şi Ag(III)

Ionul Ag^{2+}, $(4d^9)$, obţinut prin oxidarea Ag^+ în $HClO_4$, sau HNO_3, cu ozon:

$$Ag^+ + O_3 \rightarrow AgO^+ + O_2;\ AgO^+ + Ag^+ + 2H^+ \rightarrow 2Ag^{2+} + H_2O$$

este puţin stabil şi are *caracter puternic oxidant;* potenţialele cuplului $Ag^{2+}/Ag^+ = 1,98$ V în $HClO_4$4M şi 1,93 V în HNO_3, 4M. Oxidează la rece Mn^{2+} la MnO_4^-, Pd^{2+} la Pd^{4+}, Ce^{3+} la Ce^{4+}, Cr^{3+} la CrO_4^{2-}, şi alţi agenţi reducători la *NO* superioare:

$$5AgO + 2MnSO_4 + 3H_2O \rightarrow 2HMnO_4 + 5Ag + 2H_2SO_4$$

Se cunoaşte AgF_2 (*pt* 690°C, $d = 4,7$ g/cm³) pulbere neagră, obţinută la trecerea fluorului peste argint fin dizolvat, oxidul de argint (II) AgO nestabil şi complecşi ca, $[Agpy_4]^{2+}$, $[Ag(dipy)_2]^{2+}$, etc.

Ionul Ag^{3+}, $(4d^8)$ are un caracter puternic oxidant şi se cunoaşte numai sub formă de complecşi ca de exemplu: $K[AgF_4]$, $K_6H[Ag(IO_6)_2 \cdot 10H_2O$ (fig. 40.2, *c*) etc.

Aurul funcționează ca mono- și trivalent. Sărurile Au(I), $5d^{10}$, îl apropie de Ag^+, Cu^+, Hg_2^{2+} și Pt^{2+}. Ele sînt puțin stabile în soluție unde se înîlnesc numai sub formă de complecși anionici, cu *NC* = 2, ca $[AuCl_2]^-$, $[Au(CN)_2]^-$, mai rar 3 sau 4. Sărurile greu solubile, ca și sărurile de Cu^+ și Hg_2^{2+}, se transformă prin reacții de dismutație în săruri ale Au(III) și Au metalic, mai stabile; existența în soluție a unei substanțe capabile să complexeze Au^{3+} deplasează echilibrul reacției de dismutație spre dreapta:

$$3Au^+ \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} Au^{3+} + 2Au$$

Aurul(I) nu formează săruri simple cu acizi oxigenați. Se cunoaște *auritiosulfatul de sodiu*, $Na_3[Au(S_2O_3)_2 \cdot 1/2H_2O$, utilizat în terapie.

Sărurile Au(III) conțin ionul Au^{3+}, $5d^8$, colorat în galben, *paramagnetic* și cu *caracter puternic oxidant*, $E_0 = 1{,}42$ V. Sînt mai stabile comparativ cu cele ale Au(I), dar în soluție apoasă nu se cunoaște ionul Au^{3+} simplu, ci numai sub formă de ion complex.

Hidroxidul Au(III), $Au(OH)_3$ are *caracter amfoter, predominînd caracterul acid,* din care cauză se mai numește și *acid auric*. Formează hidroxoaurați de tipul $M^I[Au(OH)_4] \cdot H_2O$ sau $M^IAuO_2 \cdot H_2O$, colorați în galben.

Halogenurile Au(III), în stare anhidră, sînt *dimerizate;* la încălzire se descompun în AuX și X_2. În soluție hidrolizează și formează $H[AuCl_3(OH)]$, care în exces de HX trece în $H[AuCl_4] \cdot 4H_2O$, *acidul auriclorhidric,* colorat în galben; în soluția sa apoasă există echilibrele: $H[AuCl_3(OH)] \rightleftarrows$ $\rightleftarrows H[AuCl_2(OH)_2] \rightleftarrows H[AuCl(OH)_3$.

Sărurile Au(III) *cu oxoacizi* sînt stabile numai în soluții concentrate sau sub formă de complecși $M^I[Au(NO_3)_3]$, $M^I[Au(SO_4)_2]$; în soluții diluate precipită $Au(OH)_3$.

Combinațiile complexe ale aurului sînt, în general, solubile, stabile și au *NC* = 4, mai rar 6 (tab. 40.1).

Aurul(III) formează *compuși metalici,* insolubili în apă, solubili în solvenți organici. *Compușii alchilici* ai Au(III) sînt *dimerizați* (fig. 40.1, *d*), iar *alchil cianurile* Au(III) au o *structură tetrameră*(fig. 40.1, *e*).

Toate combinațiile aurului se reduc ușor la Au metalic sub acțiunea agenților reducători.

41

CADMIUL, $4d^{10}5s^2$ ȘI MERCURUL, $5d^{10}6s^2$

41.1. OBȚINEREA

Schema procesului hidrometalurgic de obținere a cadmiului din rezidiul de la purificarea soluțiilor de $ZnSO_4$ și a obținerii mercurului din minereu sulfuros pe cale uscată, sînt indicate în figura 41.1 și 41.2.

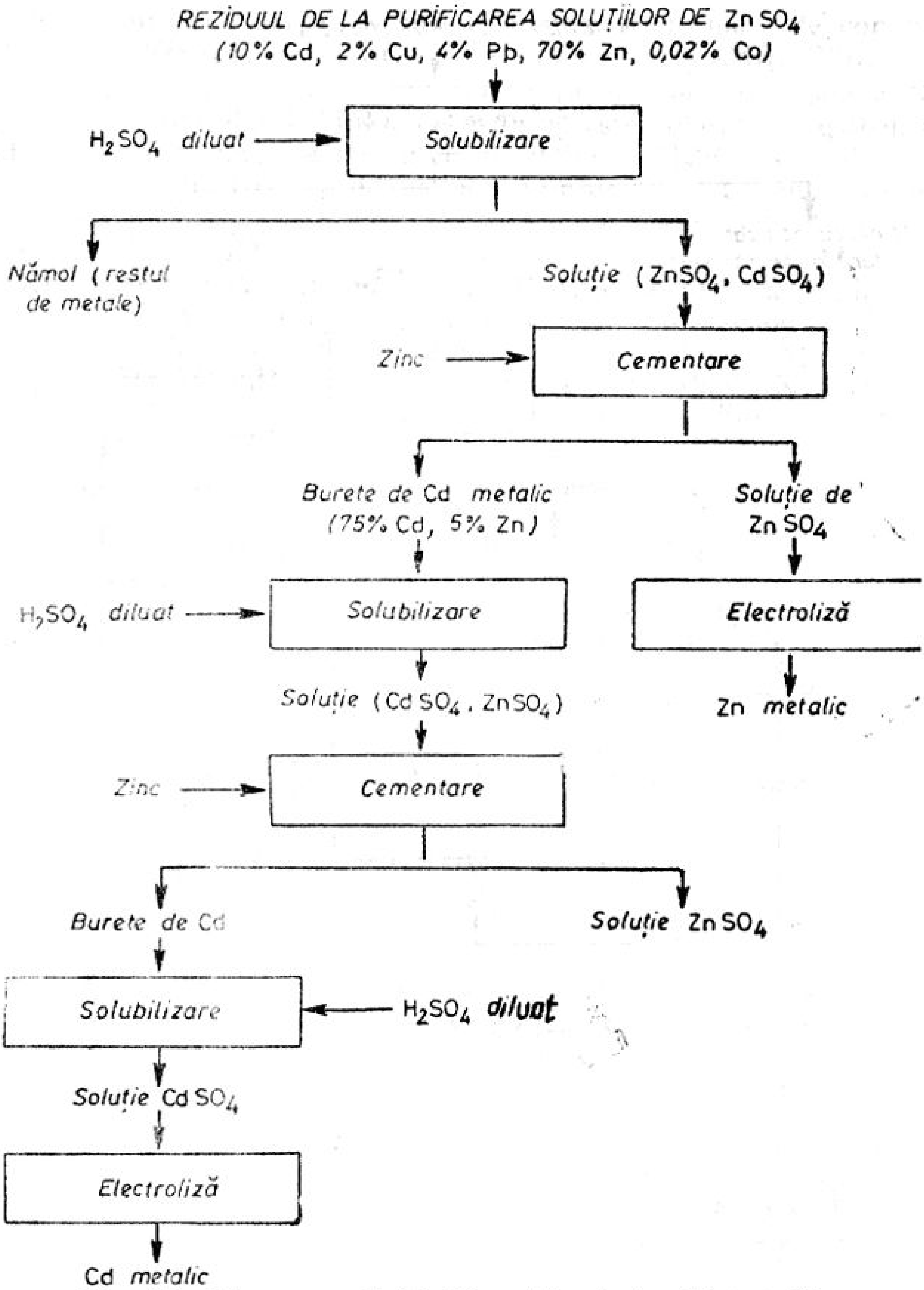


Fig. 41.1. Schema procedeului hidrometalurgic de obținere a Cd.

41.2. COMBINAȚIILE CADMIULUI

1. Chimia cadmiului se aseamănă mult cu cea a zincului, în timp ce mercurul prezintă mai multe deosebiri decît asemănări cu ambele elemente.

Raza ionică superioară a Cd^{2+} față de cea a Zn^{2+} explică caracterul amfoter foarte slab a $Cd(OH)_2$, tendința mai slabă de a hidroliza a sărurilor sale comparative cu $Zn(OH)_2$ și sărurile Zn(II). Solubilitatea și conductibilitatea inferioară a soluțiilor sărurilor Cd(II) se explică prin caracterul lor

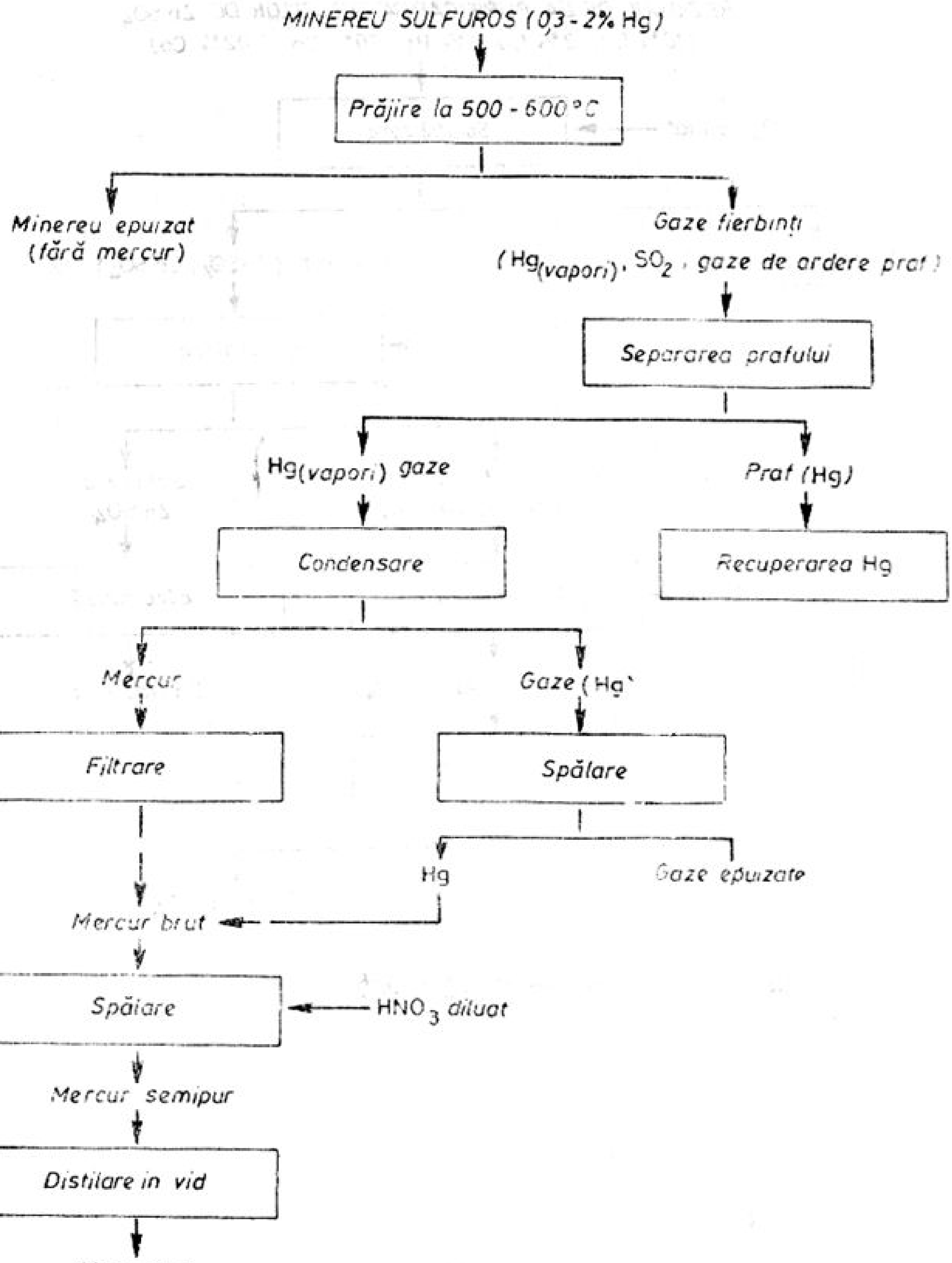


Fig. 41.2. Schema procedeului pirometalurgic de obținere a Hg.

ionic inferior, care scade de la CdF_2 la CdI_2 și tendința lor de a forma autocomplecși; iodura de cadmiu formează în soluție apoasă autocomplexul *triodocadmiatul de cadmiu* Cd $[CdI_3)_2]$.

Ionul Cd^{2+} are o tendință accentuată de a forma combinații complexe stabile, cu *NC*—6, (octaedrice), avînd ca liganzi molecule neutre sau anionii: X^-, $CN,^-$ SCN^-, OH^-, etc.

2. *Oxidul de cadmiu,* CdO și *hidroxidul de cadmiu,* $Cd(OH)_2$, au comportări normale; se menționează caracterul foarte slab amfoter al Cd $(OH)_2$

dizolvarea sa în amoniac sau săruri de amoniu cu formare de combinații complexe $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ și rețeaua sa stratificată tip CdI_2, (PbI_2);

3. *Sulfura de cadmiu*, CdS, obținută prin acțiunea H_2S sau a Na_2S, $(NH_4)S$ asupra soluțiilor sărurilor de cadmiu, este colorată în galben fiind insolubilă în HCl diluat, dar solubilă în HNO_3 și H_2SO_4; cristalizează în rețeaua blendei, care trece, prin calcinare în absența oxigenului, în rețeaua würtzitei. La încălzire peste 444 °C se descompune în elemente.

4. *Halogenurile Cd(II)*, CdX_2, sînt substanțe incolore, solubile, exceptînd CdF_2; formează hidrați, exceptînd CdI_2 și halogenuri bazice, insolubile în apă, de tipul $CdX_2 . yCd(OH)_2$, Caracterul lor ionic scade de la CdF_2 (*pt* 1110 °C) la CdI_2 (*pt* 387 °C). Formează compuși de adiție cu NH_3 și baze organice, iar cu ionii de halogenură, *halogenocadmiați*, $[CdX_3]^-$, $[CdX_4]^{2-}$ $[CdX_6]^{4-}$ simpli sau micști $[CdX_2Y_2]^{2-}$. Prezintă tendință de autocomplexare maximă la CdI_2.

Pseudohalogenurile se comportă analog; sînt greu solubile și au o tendință superioară de a forma combinații complexe.

6. *Azotul de cadmiu* $Cd(NO_3)_2$, cristalizează cu 2,4 și 9 H_2O, iar *sulfatul de cadmiu*, $CdSO_4 . 8/3H_2O$, au comportări normale. Se cunosc și sulfați bazici: $CdSO_4 . n\,Cd(OH)_2$ ($n = 1, 2, 3$); $CdSO_4 . 3\,Cd(OH)_2 . nH_2O$ ($n=1,3$) și $CdSO_4 . 3,5Cd(OH)_2$,

41.3. COMBINAȚIILE MERCURULUI

41.3.1. CARACTERIZARE GENERALĂ

Mercurul formează două feluri de combinații: *dimercurice (mercuroase)* și *mercurice*.

Combinațiile dimercurice (mercuroase) conțin cationul $(Hg\text{-}Hg)^{2+}$ respectiv Hg_2^{2+} în care doi atomi de mercur sînt legați între ei printr-o legătură covalentă. Combinațiile mercurice conțin cationul Hg^{2+}.

În soluții apoase, între cei doi ioni Hg_2^{2+} și Hg^{2+} există următorul echilibru $Hg_2^{2+} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} Hg^{2} + Hg$, care este deplasat la temperatura ordinară în sensul 2; la cald, sub acțiunea luminii sau în prezența reactivilor care formează cu ionul Hg^{2+} compuși greu solubili sau puțin disociați, echilibrul este deplasat spre formarea Hg^{2+} (1). Din acest motiv, pentru a împiedica oxidarea ionului Hg_2^{2+} la ionul Hg^{2+}, oxidare care are loc treptat în soluție apoasă, chiar cu oxigenul din aer, se adaugă la soluția sărurilor mercuroase o cantitate mică de mercur metalic.

Existența ionilor dubli Hg_2^{2+} și nu a ionilor simplii Hg^+, în cazul combinațiilor mercuroase a fost determinate prin metode fizico-chimice, dintre care se menționează:

a) Combinațiile dimercurice (mercuroase) se pot obține de la **Hg** metalic sau combinațiile mercurice după ecuația: $Hg^{2+} + Hg \rightarrow (Hg\text{-}Hg)^{2+}$.

b) în soluție apoasă la un $pH < 2,5$, ionul Hg_2^{2+}, se întîlnește chiar în prezență de mercur metalic.

c) compușii dimercurici (mercuroși) sînt diamagnetici, atît în stare solidă, cît și în soluție, deși ionul Hg^+ ($6s^1$) ar trebui să fie paramagnetic.

d) determinări röntgenografice cu ajutorul razelor X, indică existența ionilor Hg_2^{2+} în nodurile rețetelor cristaline ale sărurilor dimercurice (mercuroase).

Distanța Hg-Hg este aproape constantă și variază între 2,43 – 2,54 Å la Hg_2F_2 și $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ și între 2,53–2,59 Å la Hg_2Cl_2 și Hg_2I_2, compuși cu cel mai accentuat caracter ionic, respectiv covalent. Distanța X–X vecini din X–Hg–Hg–X, este de 3,22–3,4 și 3,67 Å.

e) Spectrul R a m a n al unei soluții apoase de $Hg_2(NO_3)_2$, determinări de conductibilitate electrică și transfer de ioni și determinarea concentrației celor două feluri de ioni ai mercurului la echilibru, conform reacțiilor $Hg^{2+} + Hg \rightleftarrows Hg_2^{2+}$ (*1*) și $Hg^{2+} + Hg \leftrightarrows 2Hg(2)$ arată că numai raportul concentrațiilor reacției (*1*) este constant la diferite concentrații.

Din această cauză la tratarea sărurilor solubile de Hg_2^{2+} cu hidroxizi, sulfuri sau cianuri alcaline au loc reacțile de disproporționare:

$$Hg_2^{2+} + 2OH^- \rightarrow Hg + HgO + H_2O;\ Hg_2^{2+} + S^{2-} \rightarrow Hg + HgS;$$

$$Hg_2^{2+} + 2CN^- \rightarrow Hg(CN)_2 + Hg.$$

Ionul Hg^{2+} are un caracter oxidant puternic; potențialul standard de reducere al Hg^{2+} laHg_2^{2+} are valoarea de 0,92V, iar E_0 Hg_2^{2+} la Hg 0,79V, în mediu acid.

Ionii Hg_2^{2+} și Hg^{2+} sînt incolori și diamagnetici iar sărurile respective sînt volatile și toxice.

41.3.2. COMBINAȚIILE Hg_2^{2+} (MERCUROASE)

Prepararea sărurilor dimercurice (mercuroase) se face prin: *reducerea combinațiilor mercurice* cu mercur metalic, SO_2, H_3PO_2, $SnCl_2$ etc. sau *prin reacții de dublu schimb* pentru cele insolubile.

Ionul Hg_2^{2+} este ușor polarizabil, proprietatea care explică numărul mare al combinațiilor insolubile pe care le formează; nitratul, percloratul, cloratul, bromatul, iodatul, sulfatul și acetatul sînt solubile și disociate în soluție, prezintă o tendință însemnată de a forma săruri colorate, deși ionul Hg_2^{2+} este incolor. Sărurile mercuroase solubile hidrolizează în soluție apoasă, în săruri bazice și sînt puțin disociate. Au caracter reducător și se oxidează la Hg^{2+} și Hg, tendință care se întîlnește chiar și la unele săruri mercuroase insolubile ca: Hg_2O, Hg_2S, $Hg_2(CN)_2$, Hg_2J_2, mai ales la temperaturi înalte.

Ionul Hg_2^{2+} se aseamănă cu ionul Ag^+; cu anionul Cl^- formează Hg_2Cl_2, precipitate fotosensibile, incolor ca și AgCl, dar spre deosebire de Ag^+, ionul Hg_2^{2+} nu formează complecși amoniacali.

1. *Oxidul mercuros*, Hg_2O se descompune ușor la încălzire sau chiar la lumină în HgO și Hg.

2. *Halogenurile mercuroase*, Hg_2X_2, sînt substanțe solide, covalente, cu structură liniară și *pt* scăzute, incolore, exceptînd Hg_2F_2 galbenă și Hg_2J_2 verde. Sînt greu solubile în apă, exceptînd Hg_2F_2, care se descompune în HgO, Hg și HF. Solubilitatea și stabilitatea lor scade de la Hg_2F_2, mai solubilă, la Hg_2J_2, care se descompune în HgJ_2 și Hg.

Clorura mercuroasă sau calomelul, Hg_2Cl_2, este o pulbere cristalină, incoloră, care sublimează la 383°C; insolubilă în apă, $P_s = 1{,}1 \cdot 10^{-18}$ este solubilă în HNO_3, spre deosebire de AgCl și în apă de clor sau de brom.

Se dizolvă în soluţii concentrate de cloruri alcaline, cu formare de $Na_2[HgCl_4]$, solubil, din care cauză se interzice a se consuma NaCl cînd se face tratament cu calomel.

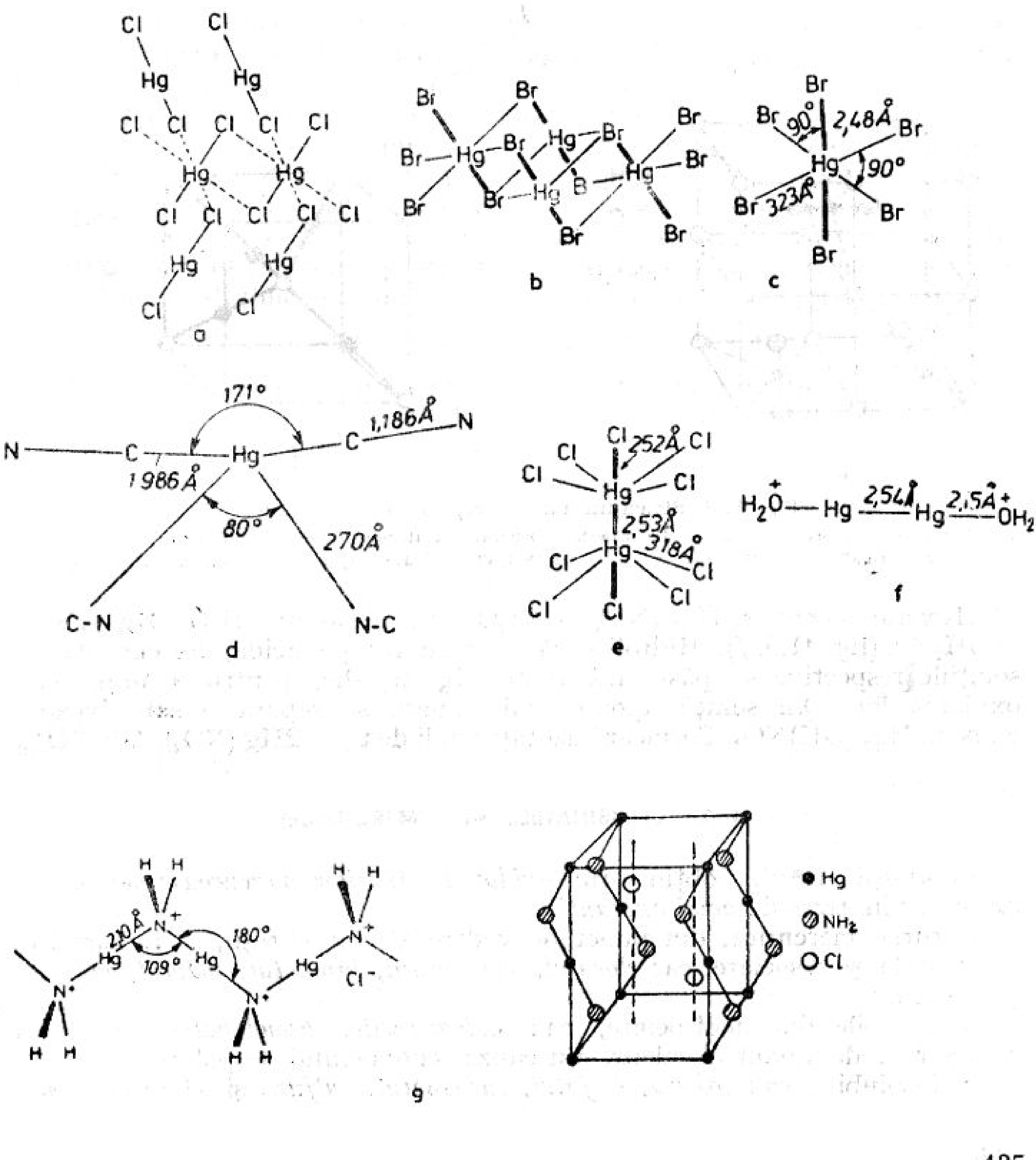
$$3Hg_2Cl_2 + 8HNO_3 \rightarrow 3HgCl_2 + 3Hg(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

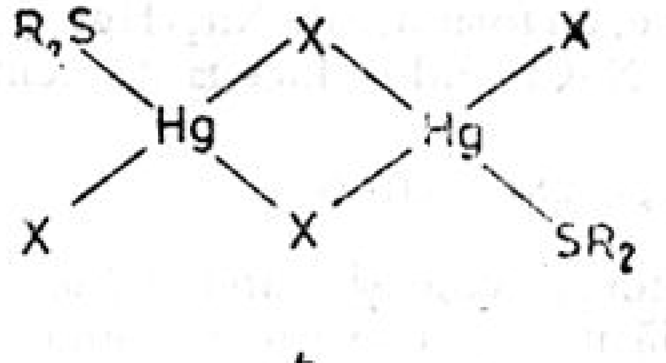
Cu amoniacul se colorează în negru, de unde îi vine şi numele (*calosmelos* = negru frumos), deoarece formează, alături de clorura amidomercurică şi Hg metalic, fin divizat :

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 \rightarrow HgNH_2Cl + NH_4Cl + Hg$$

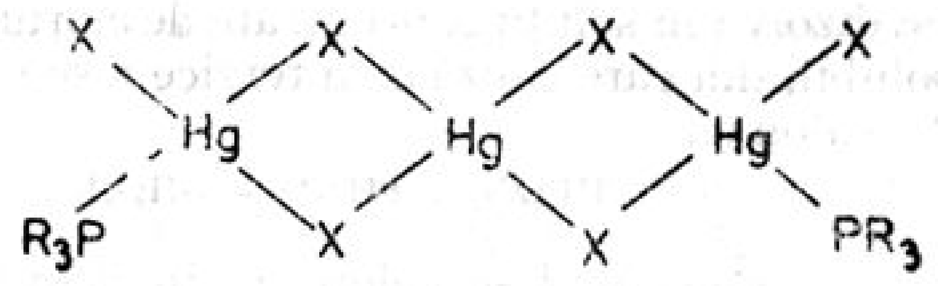
Prin oxidare trece în clorura mercurică, iar prin reducere, în mercur metalic.

Structura ionului Hg_2^{2+} în cristalul de Hg_2Cl_2 este redată în figura 41.3,*e*.

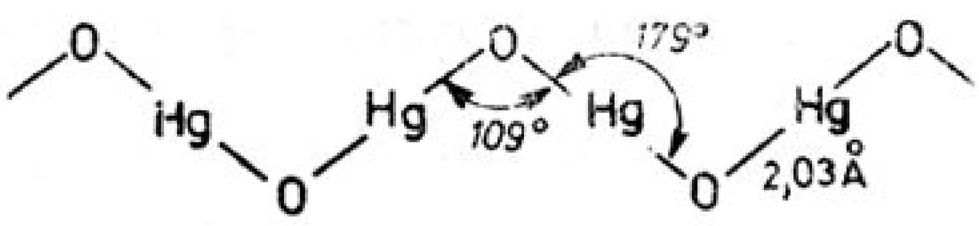




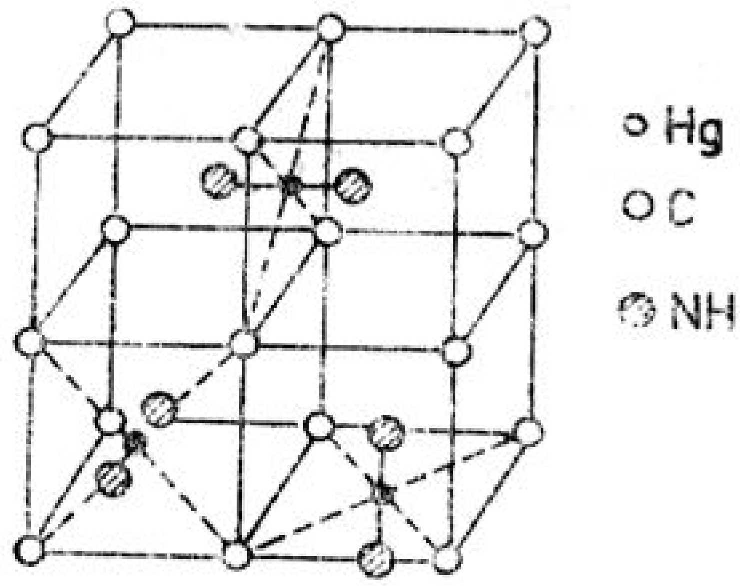
h

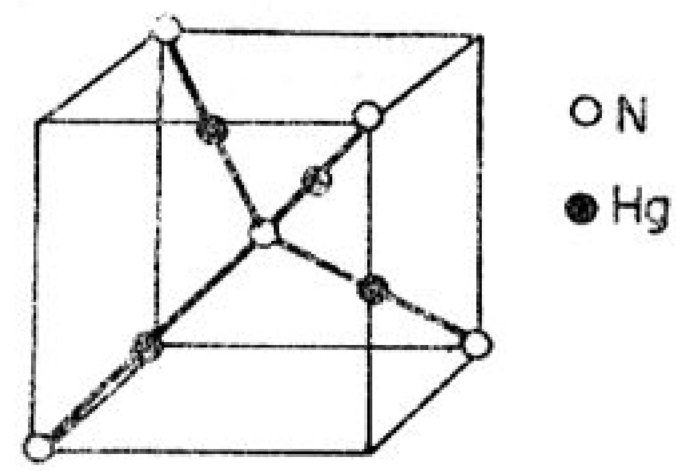


i



j





k *l*

Fig. 41.3. Structura unor compuşi ai mercurului:
a — $HgCl_2$; *b* — $HgBr_2$; *c* — configuraţia octaedrică deformată a atomului de mercur în $HgBr_2$; *d* — $Hg(CN)_2$; *e* — Hg_2Cl_2; *f* — $[Hg_2(H_2O)_2]^{2+}$; *g* — $Hg(NH_2)Cl$; *k* — $Hg(NH_3)_2Cl_2$; *l* — $Hg_2NOH \cdot 2H_2O$.

Azotatul mercuros, $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ conţine ionul $[H_2O—Hg—Hg—OH_2]^{2+}$. (fig. 41.3, *f*). Hidrolizează uşor cu reacţie acidă, din care cauză soluţiile respective se păstrează peste Hg metalic, pentru a împiedeca oxidarea lor. Din soluţii apoase mai diluate se separă o sare bazică, galbenă $Hg_2(OH)NO_3$. Formează azotaţi dubli de tipul $2Hg(NO_3) \cdot M^{II}(NO_3)_2$

41.3.3. COMBINAŢIILE Hg^{2+} (MERCURICE)

Compuşii Hg^{2+} se obţin prin *oxidarea sărurilor mercuroase* sau *dizolvarea* Hg în *exces* de *acizi oxidanţi*.

Sărurile mercurice, din punct de vedere al solubilităţii, se împart în:
a) solubile şi disociate, ca: *cloratul, percloratul, bromatul, iodatul, sulfatul* şi *acetatul*;

b) solubile dar nedisociate, ca: *halogenurile, pseudohalogenurile*, cu caracter predominant covalent, din cauza fenomenului de polarizare;

c) insolubile, ca: *iodura, fosfatul, carbonatul, sulfura* şi *sărurile bazice*.

Combinațiile Hg(II) se caracterizează prin tendința lor redusă de a se ioniza, dependentă de natura anionului. Sînt compuși liniari, digonal hibridizați (*sp*), ce pot forma uneori lanțuri macromoleculare (fig. 41.3,*a*).

Ionul mercuric Hg^{2+} manifestă o tendință însemnată de colorare, săruri incolore fiind numai acelea ale acizilor tari. Reducătorii, reduc Hg^{2+} la Hg_2^{2+} sau chiar la Hg metalic, din care cauză ionul Hg^{2+} are un caracter oxidant. Aproape toate metalele deplasează mercurul din soluțiile sărurilor mercurice.

Combinațiile mercurice (spre deosebire de cele mercuroase) formează cu ionii X^-, CN^-, SCN^-, $EDTA^-$, acidocomplecși, de stabilitate mijlocie, cu număr de coordinație 4, structură tetraedrică sp^3.

1. *Oxidul de mercur (II)*, HgO, este o pulbere roșie, cu structură în zig-zag (fig. 41.3, *g*) cînd este obținut pe cale uscată, sau galbenă, pe cale umedă. Se dizolvă în sulfați alcalini formînd $M_2^I\,[(O_3S-Hg-Hg-SO_3)]$ și dă toate reacțiile oxizilor bazici.

2. *Sulfura de mercur* (II) HgS. Se găsește în natură sub două forme alotropice: *cinabru*, roșu, cu structură hexagonală, $d = 8{,}1$ g/cm³ și *metacinabru*, negru, avînd aceeași rețea ca și blenda, $d = 7{,}7$ g/cm³.

La orice temperatură cinabrul este stabilit.

Preparată în laborator, sulfura mercurică este neagră și insolubilă în apă. Din cauza produsului ei foarte mic de solubilitate, $P_s = 1{,}6.10^{-54}$, hidrogenul sulfurat precipită HgS din sărurile cele mai puțin disociate, ca cianura mercurică și chiar din combinații complexe. Sulfura mercurică este insolubilă în acid clorhidric și acid azotic; se dizolvă în apă regală și sulfuri ale metalelor alcaline formînd tio săruri, de exemplu, $K_2[HgS_2]\cdot 5H_2O$:

$$3HgS + 6HCl + 2HNO_3 = 3HgCl + 2NO + 3S + 4H_2O$$

Prin sublimare sau prin tratare cu soluția unei polisulfuri alcaline, forma neagră, se transformă în HgS, roșie. Cristalizată, este optică activă, proprietate pe care o pierde la dizolvare.

Sulfura de mercur, HgS, roșie, cu rețea de NaCl deformată, formează ca și oxidul de mercur lanțuri infinite $-S-Hg-S-Hg-$ în care $d_{(Hg-S)} = 2{,}36$ Å, $\widehat{SHgS} = 172{,}4$ și $\widehat{HgSHg} = 105{,}2$.

3. *Halogenurile mercurului (II)*, HgX_2 sînt compuși în care legătura Hg—X este predominant covalentă, exceptînd $HgF_2 \cdot 2H_2O$, cu caracter ionic, disociată în soluție și topitură, insolubilă în alcool și solvenți organici, cu rețeua fluorinei. Caracterul lor covalent explică *pt* scăzute (280°$HgCl_2$), conductibilitatea slabă în soluție apoasă (precipită parțial cu Ag^+) sau topitură și solubilitatea în solvenți organici donori de electroni, care scade de la fluoruri la ioduri. Solubilitatea, *pt*, scad, iar culoarea se intensifică cu deformabilitatea halogenului. Solubilitatea lor în apă crește în prezența HX sau MX datorită formării complecșilor anionici de tip $[HgX_4]^{2-}$ tetraedrici sp^3, exceptînd HgF_2, a căror stabilitate crește de la cloro la iodocomplecși.

Clorura de mercur (II) (*sublimat corosiv*), $HgCl_2$, cu o rețea stratificată (fig. 41.3, *a*) este slab disociată în soluție apoasă; concentrația Hg^{2+} într-o soluție saturată de $HgCl_2$ este de 10^{-8} ioni-gram/l, inferioară concentrației ionilor H^+ în apa distilată (8.6.1). Caracterul covalent al legăturilor Hg—Cl este indicat și de comportarea ei chimică. Astfel acidul sulfuric concentrat nu deplasează acidul clorhidric din $HgCl_2$; la fierbere cu acid sulfuric concen-

trat, clorura de mercur (II) sublimează, fără a se descompune. La tratare cu $AgNO_3$ precipită numai parțial Cl^-, din soluția de $HgCl_2$.

Formează cu dialchil sulfonele compuși trigonal hibridizați de tipul, $(C_2H_5)_2$ S$-HgCl_2$.

Rețeaua sa cristalină este moleculară, în care moleculele $HgCl_2$ sînt lineare și apar ca unități distincte (fig. 41.3, *a*).

Se întrebuințează ca antiseptic extern, fungicid în agricultură, la impregnarea lemnului, brunarea oțetului, catalizator etc.

Bromura de mercur(II)) *pt* 238°C, este un compus covalent în toate stările de agregare. Formează o rețea stratificată (fig. 41.3, *b*) asemănătoare cu cea $Mg(OH)_2$ în minereul *brucită*. Prin hidroliză formează Hg(OH)Br, iar la tratate cu amoniac $Hg(NH_2)Br$.

Iodura de mercur(II) pt 257°C, se întîlnește sub două modificații polimorfe în echilibru, roșie și galbenă cu punct de transformare 127°C. Este puțin solubilă in apă, solubilă în exces de ioduri alcaline cînd formează, în funcție de raportul dintre HgJ_2 și NaI, complecși anionici $[HgI_3]^-$, $[HgJ_4]^{2-}$, cu structură tetraedrică. Tetraiodomercuriatul(II) de potasiu $K_2[HgJ_4]$ este întrebuințat în mediu alcalin, ca *reactiv* N e s s l e r, la identificarea amoniacului (sărurilor de amoniu), iar în mediu neutru, ca *reactiv* M a y e r, la identificarea și dozarea alcaloizilor și a unor baze organice azotate.

4. *Cianura de mercur* $Hg(CN)_2$. Formează cristale incolore, solubile în apă, singura cianură de metal greu solubilă în apă, alcool, glicerină. Compus covalent cu o structură aproape liniară (fig. 44.3, *d*) nedisociat în soluții apoase. Astfel, NaOH, KJ, $AgNO_3$, nu precipită dintr-o soluție de cianură de mercur : HgO, respectiv HgJ_2 sau Ag(CN). De asemenea, H_2SO_4, acid tare, nu deplasează HCN, acid foarte slab, dintr-o soluție de $Hg(CN)_2$. Cu hidrogenul sulfurat, în schimb precipită, deoarece produsul de solubilitate al sulfurii de mercur ce se formează este foarte mic ($P_s = 3 \cdot 10^{-54}$).

Cu HgO formează o sare bazică cu compoziția, după F.R.VII, $Hg(CN)_2 \cdot HgO \cdot 4Hg(CN)_2$, numită *oxicianură de mercur*, solubilă în apă, insolubilă în alcool și eter.

Cu cianuri alcaline formează complecși de tipul $M^I[Hg(CN)_3]$, $M_2^I[Hg(CN)_4]$.

5. *Săruri de oxiacizi. Azotatul de mercur(II)*, $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ și *sulfatul de mercur* (II), $HgSO_4$, au o comportare normală.

6. *Combinații complexe de Hg(II)*. Ionul $Hg^{2+}(d^{10})$ prezintă o tendință foarte accentuată de a forma combinații complexe cu liganzi avînd ca atomi donori : halogeni, N, C, S, P, As, O, cu $NC = 2$ (hibrid are *sp*) sau 4 (sp^3), de exemplu $[HgX_4]^{2-}$, $[Hg(CN)_4]^{2-}$, $[Hg(SCN)_4]^{2-}$, $[HgOX_2]^{2-}$ etc. Legătura Hg$-$ligand este predominant covalentă. Se cunosc și complecși octaedrici cu $[Hg(en)_3]^{2+}$ și complecși care conțin legătură Hg(II)$-$metal, ca de exemplu $HgFe(CO)_4$ etc., cu fosfine, arsine, sulfuri, formează halogenocomplecși monomeri, L_2HgX_2, sau polimeri (fig. 41.3, *h*; 41.3, *i*).

41.3.4. COMBINAȚIILE MERCURULUI CU AZOTUL

Ionul Hg^{2+} formează cu amoniacul, în funcție de condițiile de lucru, concentrația NH_3 și NH_4^+, compușii: $[Hg(NH_3)_2Cl_2$; $Hg(NH_2)Cl$ și $HgNCl \cdot H_2O$.

În soluţii concentrate de NH_4Cl precipită diamina $Hg(NH_3)_2Cl_2$ numită şi *precipitat alb fuzibil*, cu structură tetraedrică în jurul azotului şi liniară în jurul Hg $(H_3N-Ng-NH_3)Cl_2$ (fig. 41.3, *k*). Cu amoniac diluat, în absenţa clorurii de amoniu, se formează $Hg(NH_2)Cl$, *precipitat alb infuzibil*, care se descompune înainte de a se topi. Are o structură care conţine lanţuri cationice infinite şi ioni Cl^- în zig-zag, cu lanţuri liniare în jurul Hg şi tetraedrice în jurul N de care sînt legaţi 2H (fig. 41.3, *g*). Se cunoaşte şi $Hg_2NOH \cdot 2H_2O$, *baza* M i l t o n şi sărurile respective de tipul $Hg_2NX \cdot \cdot H_2I$ ($X = NO_3^-$, ClO_3^-, BrO_3^-, IO_3^-, ClO_4^-, IO_4^-, NO_2^-, CrO_4^{2-}, MnO_4^-, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, CNO^-, $S_2O_8^{2-}$, SO_4^{2-} ; $n = 0-2$). Structura ionului Hg_2N^+ din *baza* M i l t o n se poate urmări în figura 41.3, *l*).

41.3.5. COMBINAŢII MERCUR-ORGANICE

Prin acţiunea compuşilor organomagnezieni asupra $HgCl_2$ se obţin compuşi mercur-organici de tipul RHgX sau R_2Hg, în care R = radical alchilic sau arilic şi X = halogen, CN, OH etc. Sînt compuşi covalenţi stabili în aer.

42

LANTANIDELE

1. Sub denumirea de lantanide, (Ln), înţelegem cele 14 elemente aşezate în subgrupa III a sistemului periodic cu $Z = 58-71$ (tabelu 142.1). Prezintă proprietăţi fizice mecanice şi chimice generale ale metalelor (19.1 ; 19.4 ; 19.5 şi 19.6).

2. Din configuraţia lor electronică (tabelul 23.2) rezultă că toate lantanidele au în ultimul strat doi electroni *s* ($6s^2$) şi 2—14 electroni în antipenultimul strat, în orbitalii $4f$; gadoliniul şi luteţiul au cîte un electron şi într-un orbital $5d$.

Numărul de oxidare caracteristic al lantanidelor este +3. La unele elemente ca Sm, Eu şi Yb se întîlnesc şi stări de oxidare +2, iar la Ce, Pr, Tb, +4 ; ele au însă stabilitate inferioară stării de oxidare +3.

Ionii bivalenţi ai acestor elemente au configuraţie electronică identică cu ionii trivalenţi ai elementelor cu Z imediat superior, iar ionii tetravalenţi cu a ionilor trivalenţi ai elementului cu Z imediat inferior (fig. 42.1).

Se observă că ionii cu *NO* anormale tind să treacă la configuraţiile cele mai stabile La^{3+} cu f^0, Gd^{3+} cu f^7 şi Lu^{3+} cu f^{14}. Aceste configuraţii (f^0), f^7 şi f^{14}, deosebit de stabile la lantanide, pot fi considerate ca un fel de gaze rare spre a căror configuraţie tind să ajungă elementele vecine.

3. Razele covalente ale lantanidelor scad progresiv cu creşterea lui Z, de la 1,69 Å la La la 1,56 Å la Lu ; face excepţia Eu şi Yb care au o reţea *c.c.*, respectiv *c.f.c.*

Tabelul 42.1

Lantanidele

Element	*Z*	*Simbol*	*pt*, °C	*pf*, °C	*d*, g/ml	*Electronegativitate*	*Raza* Me^{3+}, Å	*Primul potențial de ionizare*, eV
Ceriu	58	Ce	795	3454	6,67	1,1	1,034	5,60
Praseodim	59	Pr	935	3127	6,77	1,1	1,013	5,58
Neodim	60	Nd	1024	3027	7,06	1,2	0,995	5,5
Promețiu	61	Pm	(1027)	—	—	—	0,979	—
Samariu	62	Sm	1072	1900	7,54	1,2	0,964	5,6
Europiu	63	Eu	826	1439	5,26	—	0,950	5,67
Gadoliniu	64	Gd	1312	3000	7,89	1,1	0,938	6,16
Terbiu	65	Tb	1356	2800	8,27	1,2	0,923	5,98
Disprosiu	66	Dy	1407	2600	8,54	—	0,908	—
Holmiu	67	Ho	1461	2600	8,80	1,2	0,894	—
Erbiu	68	Er	1497	2900	9,05	1,2	0,881	6,28
Tuliu	69	Tu	1545	1727	9,33	1,2	0,869	5,81
Iterbiu	70	Yb	824	1427	6,98	1,1	0,858	6,22
Lutețiu	71	Lu	1652	3327	9,84	1,2	0,848	6,15

În același mod variază și razele ionilor Me^{3+}, scad de la La^{3+} (1,061 Å) la Lu^{3+} (0,843 Å). Această scădere continuă a razelor atomice și ionice ale lantanidelor cu creșterea lui *Z* este cunoscută sub denumirea de ***contracția lantanidelor*** și se explică prin ecranarea imperfectă a electronilor 4 *f*.

4. Ionii lantanidelor dispun de 1—7 electroni 4 *f* necuplați care sînt ecranați de electronii din orbitalul 5*s* și 5*p*. Ei sînt paramagnetici și colorați, exceptînd Ce^{4+} (f^0), Yb^{2+} (f^{14}) și Lu^{3+} (f^{14}), care sînt diamagnetici, iar Ce^{3+}, Gd^{3+}, Yb^{3+} și Lu^{3+} sînt incolori (tabelul 42.2).

5.. Compușii lantanidelor, în diversele lor stări de oxidare 2+, 3+ și 4+ au un caracter predominat ionic, care scade ușor de la La la Lu. Sînt solubili în apă, cu excepția oxizilor, hidroxizilor, fluorurilor, carbonaților, fosfaților și oxalaților. În soluție apoasă ionii Ln^{3+} sînt hidratați, gradul de hidratare crescînd de la La^{3+} la Lu^{3+}; hidroliza Ln^{3+} este neglijabilă la *p*H < 5,0 și crește cu creșterea razei ionului hidratat.

Unele Ln ca: Ce, Pr, Nb, Tb și Dy formează compuși cu *NO* IV, LnO_2, LnF_4, K_2PrF_6, Cs_3LnF_7(Nb, Tb, Dy), iar Sm, Cm, Yb, Nb și Tu compuși

$_{62}Sm^{2+}$ și $_{63}Eu^{3+}$; $_{63}Eu^{2+}$ și $_{64}Gd^{3+}$; $_{70}Yb^{2+}$ și $_{71}Lu^{3+}$

$_{58}Ce^{4+}$ și $_{57}La^{3+}$; $_{59}Pr^{4+}$ și $_{58}Ce^{3+}$; $_{65}Tb^{4+}$ $_{64}Gd^{3+}$;

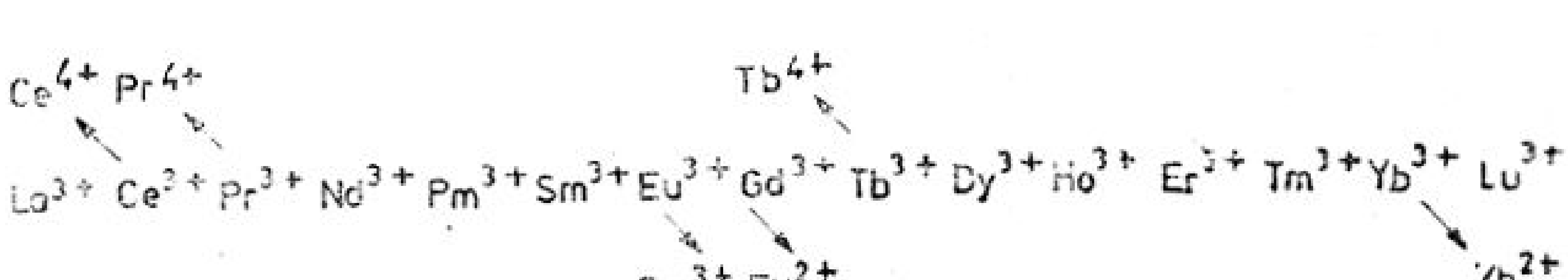


Fig. 42.1. Ioni bivalenți și tetravalenți ai lantanidelor, relațiile lor cu ionii trivalenți.

Momente magnetice, în MB şi culoarea ionilor lantanidelor

Ioni	Electroni necuplaţi	μ calc	μ obs	Culoare
La^{3+}	0	0		incolor
Ce^{3+}	1	2,56	–	incolor
Pr^{3+}	2	3,62	3,47	verde
Nd^{3+}	3	3,68	3,52	roşu
Pm^{3+}	4	2,83	–	roz-galben
Sm^{3-}	5	1,55 – 1,65	1,58	galben
Eu^{3+}	6	3,40 – 3,51	3,54	roz-deschis
Gd^{3+}	7	7,94	7,9	incolor
Tb^{3+}	6	9,7	9,6	roz-deschis
Dy^{3+}	5	10,6	10,3	galben
Ho^{3+}	4	10,6	10,4	roz-galben
Er^{3+}	3	9,6	9,4	roşu
Tm^{3+}	2	7,6	7,0	verde
Yb^{3+}	1	4,5	4,3	incolor
Lu^{3+}	0	0	–	incolor

cu *NO* II, nestabili în soluţie apoasă, cu caracter reducător, care variază în ordinea $Eu^{2+} \ll Yb^{2+} \ll Sm^{2+}$.

În soluţie apoasă numai Ce(IV) prezintă o stabilitate adecvată; compuşii respectivi au un caracter oxidant puternic şi hidrolizează uşor:

$$Ce^{4+} + 1e \rightleftarrows Ce^{3+},\ E_0 = 1,8V(HCl,\ 2M \text{ şi } 1,44V(HSO,\ 1M)$$

43

ACTINIDELE

1. Sub denumirea de actinide (An) înţelegem cele 14 elemente cu $Z = 90-103$, care urmează după actiniu, aşezate în subgrupa III-a, perioada a 7-a a sistemului periodic (tabelul 43.1).

Cu excepţia Th şi U, elemente relativ abundente în natură (v. tab.1.1), celelalte elemente provin fie din dezintegrări nucleare ale unor elemente radioactive naturale, fie au fost preparate pe cale artificială între 1940—1961, prin diferite reacţii nucleare. Toate actinidele sînt radioactive.

2. Actinidele au raze atomice şi ionice inferioare lantanidelor la acelaşi *NO* şi scad, în acelaş mod, cu creşterea lui *Z (contracţia actinidelor)*, fenomen care se explică în acelaş mod.

3. Configuraţia electronică a actinidelor este analoagă lantanidelor: $(n-2)f^{2-14}(n-1)d^{0-1}ns^2$, unde $n=7$ şi poate fi urmărită în tabelul 2.3.2.

Tabelul 43.1

Unele proprietăţi ale actinidelor

Element	*Z*	*Simbol*	*pt*, °C	*Rază atomică*, Å	*Rază* M^{3+}, Å	*Rază* M^{4+}, Å
Actiniul	89	Ac	1030	1,88	1,11	—
Toriul	90	Th	1750	1,795	(1,08)	0,99
Protactiniul	91	Pa	1560	1,64	(1,05)	0,96
Uraniul	92	U	1130	1,57	1,03	0,93
Neptuniul	93	Np	637	1,56	1,01	0,92
Plutoniul	94	Pu	640	1,60	1,00	0,90
Americium	95	Am	945	1,74	0,99	0,89
Curium	96	Cm	1350	1,75	0,985	0,88
Berkeliul	97	Bk	986	1,76	0,98	—
Californiul	98	Cf	—	—	0,977	—
Einsteiniul	99	Es	—	—	—	—
Fermium	100	Fm	—	—	—	—
Mendeleeviul	101	Mv	—	—	—	—
Nobeliul	102	Nb	—	—	—	—
Lawrenciul	103	Lw	—	—	—	—

Electronii 5*f* ai actinidelor sînt atraşi mai slab de către nucleul pozitiv comparativ cu cei 4*f* ai lantanidelor. Stabilizarea substratului 5*f* şi 6*d* la actinide are loc într-un mod puţin diferit faţă de lantanide, substratul 5*f* devine mai stabil faţă de 6*d*, numai după uraniu (v. fig. 2.3.1); energiile foarte apropiate ale straturilor 5*f* şi 6*d* explică variaţia mare a *NO* la elementele cu $Z = 91-95$. Creşterea stabilităţii, substratului 5*f* cu creşterea lui *Z* determină micşorarea stărilor de oxidare şi predominarea *NO* III la actinidele cu $Z > 95$. Deoarece *OA* 5*f* sînt mai puţin ecranaţi comparativ cu *OA* 4*f* ai lantanidelor, dar nici aşa uşor disponibili ca *OA* ai metalelor tranziţionale, actinidele ocupă o poziţie intermediară între lantanide şi metalele tranziţionale de tip *d* · *NO* ale actinidelor sînt indicate în tabelul 43.2.

Tabelul 43.2

Numerele de oxidare ale actinidelor

NO	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Md	No	Lw
+2							2			2	2	2	2	
+3	3	3	3	3	3	3	*3*	*3*	*3*		*3*	*3*	*3*	*3*
+4		*4*	4	4	4	4	4	4	4					
+5			*5*	5	*5*	5	5							
+6				*6*	6	6	6							
+7					7	7								

Toate actinidele, ca şi lantanidele funcţionează ca trivalente; această stare de oxidare este caracteristică actinidelor cu $Z = 96-103$, care se aseamănă mai mult între ele ca şi în cazul lantanidelor.

Actinidele cu $Z = 90-95$ funcţionează cu numere de oxidare variabile de la +3 la +7 (tabelul 43.2).

Stabilitatea stării de oxidare superioare creşte progresiv de la III la VI, de la Ac la U şi scade de la VI la III de la U la Ac, la toate aceste elemente fiind caracteristice o multiplicitate de *NO*, chiar VII la Np şi Pu. După Am, *NO* III devine comun. De la Cf la No apar şi starea de oxidare II. În general pentru actinidele uşoare, *NO* superioare, iar pentru actinidele grele, *NO* inferioare sînt mult mai stabile, comparativ cu homologii lor lantanidici.

Numărul de oxidare (II) este necaracteristic şi se întîlneşte la Am, analog cu europiu şi la elementele din grupa Cf—No. Ţinînd seama de energia de promovare $5f \rightarrow 6d$ şi $4f \rightarrow 5d$ starea de oxidare +2 este mai stabilă la actinide, comparativ cu lantanidele.

Ionul Am^{2+} este cunoscut numai în reţeaua CaF_2, iar ionii Me^{2+} ai Cf, Es, Fm, Md, sînt cunoscuţi în soluţie; Md^{2+} este mai stabil decît Eu^{2+} şi Yb^{2+}.

Numărul de oxidare (III) constituie starea normală caracteristică de oxidare a actinidelor, cu excepţia Th şi Pa şi se aseamănă cu cea a lantanidelor; aşa de exemplu halogenurile MeX_3 hidrolizează uşor în MeOX, oxizii, Me_2O_3, sînt cunoscuţi pentru toate actinidele. În soluţie apoasă ionii Me^{3+} formează fluoruri şi oxalaţi insolubili. Ionii U^{3+} sînt uşor oxidaţi în soluţie apoasă.

Numărul de oxidare IV este mai frecvent întîlnit în soluţie comparativ cu Ln(CeIV) şi constituie principala stare de oxidare a Th; este stabilă la Pa(IV), U(IV) şi Pu(IV). În soluţie la Am(IV) şi Cm(IV) este uşor redusă dar există în combinaţii complexe şi sub formă de fluoruri în soluţie concentrată, iar în cazul Am ca fosfat în soluţie. Elementele după Bk nu pot fi oxidate, chimia lor se aseamănă cu cea a lantanidelor, cu menţiunea că hidroxizii, fluorurile hidratate şi fosfaţii sînt mai greu solubili.

Numărul de oxidare V constituie starea de oxidare normală a Pa, care se aseamănă cu chimia Nb şi Ta. Numai Pa şi U formează MCl_5, dar se cunosc fluorocomplecşi, $[MF_6^-]$, $[MF_7^{2-}]$ şi $[MF_8]^{3-}$ la actinidele aşezate între Pa—Pu şi oxofluoruri, de tipul MOF_3 la Pa, U şi Np. Spre deosebire de Nb şi Ta se cunosc dioxoionii MO_2^+, importanţi la U, Np, Pu şi Am, care în soluţie pot suferi o reacţie de disproporţionare. Stabilitatea lor variază în ordinea $U < Pu < Np \sim Am$.

Numărul de oxidare VI este cunoscut în hexafluoruri MF_6 la U, Np, şi Pu, nesigur la AmF_6 şi în dioxoionii MO_2^{2+} la U, Np, Pu şi Am.

Numărul de oxidare VII este evidenţiat la Np şi Pu în $[NpO_5]^{3-}$, $[NpO_4(OH)_2]^{3-}$, $[PuO_6]^{5-}$, cu comportare analoagă Re(VII) şi Tc(VII).

4. Ionii mai importanţi ai actinidelor, în soluţie apoasă, culoarea şi stabilitatea lor, sînt indicaţi în tabelul 43.3.

5. Oxizii actinidelor, în majoritatea cazurilor faze oxidice, nestochiometrice (tab. 43.4) şi halogenurile lor de tipul AnX_2 la AnX_6 (tab. 43.4), reflectă, în general stările lor de oxidare variate.

6. Actinidele au tendinţă superioară lantanidelor de a forma combinaţii complexe; la cationi ea descreşte în ordinea:

$$Me^{4+} > MeO_2^{2+} > Me^{3+} > MeO_2^+,$$

iar la anioni în ordinea:

$$F^- > NO_3^- > Cl^- > ClO_4^-, \text{ respectiv } CO_3^{2-} > C_2O_4^{2-} > SO_4^{2-}.$$

Tabelul 43.3

Principalii ioni ai actinidelor în soluție apoasă

Ion	*Culoare*	*Stabilitate*
U^{3+}	Roșu-brun	Greu oxidat de apă; ușor oxidat de aer la U^{4+}
Np^{3+}	Purpuriu	Stabil în apă; în aer se oxidează la Np^{4+}
Pu^{3+}	Albastru-violet	Stabil în apă și aer; Se oxidează la Pu^{4+}
Am^{3+}	Roz	Stabil; se oxidează greu
Cm^{3+}	Galben-pal	Stabil; nu se oxidează chimic
U^{4+}	Verde	Stabil; aerul îl oxidează greu la UO_2^{2+}
Np^{4+}	Galben-verde	Stabil; aerul îl oxidează greu la NpO_2^{2+}
Pu^{4+}		Stabil în acizi 6*M*; în soluții acide slabe $\rightarrow Pu^{3+} + PuO_2^{2+}$
$^*Am^{4+}$	Roz-roșu	Stabil în 15M NH_4F, redus de I^-
$^*Cm^{4+}$	Galben-pal	Stabil o oră la 25 °C
UO_2^+	—	Stabil la *p*H 2—4; dismutație la U^{4+} și UO_2
NpO_2^+	Verde	Stabil, dismutație în acizi tari
PuO_2^+		Dismutație; mai stabil în mediu slab acid
AmO_2^+	Galben-pal	Dismutație în acizi tari
UO_2^{2+}	Galben	Destul de stabil; greu de redus
NpO_2^{2+}	Roz	Stabil; se reduce ușor
PuO_2^{2+}	Galben-roz	Stabil
AmO_2^{2+}		Se reduce în proporție de 4%/oră sub acțiunea radiațiilor α.

* Sub formă de fluorocomplex MeF_6^{2-}.
Ac^{3+}, Th^{4+}, Cm^{3+} și ionii Pa sînt incolori.

Tabelul 43.4

Halogenurile și oxizii actinidelor

Număr de oxidare	*Fluoruri*	*Cloruri*	*Bromuri*	*Ioduri*	*Oxizi*
+2; MeX_2					Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Bk
+3; MeX_3	Ac, U, Np, Pu, Am Cm, Bk, cf.	Th, U, Np Pu, Am, Cm	Th, U, Np Pu, Am	Th, U, Np Pu, Am	Ac, Pu, Am, Cm, Bk, cf.
+4; MeX_4	Th, Pa, U, Np Pu, Am, Cm, Bk, cf.	Th, Pa, U Np	Th, U, Np	Th, U	Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf.
+5; MeX_5	Pa, U, Pu	U, Pa	Pa	Pa	Pa, U, Np
+6; MeX_6	U, Np, Pu	U	—	—	U, Np, Pu

44

POLUANŢI ANORGANICI AI MEDIULUI ÎNCONJURĂTOR. IMPLICAŢII BIOLOGICE ŞI MEDICALE ALE COMPUŞILOR ANORGANICI

44.1. GENERALITĂŢI

În epoca noastră caracterizată printr-un proces de industrializare crescîndă, biosfera este din ce în ce mai contaminată de cei mai diverşi poluanţi şi supusă unei redistribuiri posibil nocive ale sărurilor şi ionilor metalici, care pot intra, alături de substanţele toxice şi de poluanţi, în ciclurile biologice. Deplasarea elementelor toxice în societatea noastră în continuu proces de industrializare, constituie o ameninţare pentru organismele vii şi este susceptibilă să dezorganizeze echilibrul ecologic, delicat, pe care natura l-a stabilit pentru toate elementele.

Protecţia naturii, a mediului înconjurător şi în ultima instanţă a omului, *constituie una din probleme prioritare ale epocii noastre.*

Poluarea mediului înconjurător (aer, apă, sol) reprezintă modificarea, în mod direct sau indirect a compoziţiei lor naturale, ca urmare, mai ales a activităţilor umane, care *poate afecta sănătatea fiinţelor vii.*

Poluarea chimică a apei ca urmare a pătrunderii în apă a unor substanţe chimice, dintre cele mai diverse, prezintă interes deosebit în cadrul poluanţilor industriali. În funcţie de potenţialul toxic al poluanţilor chimici ai apei, ei pot determina aşa zisa patologie chimică de natură hidrică.

În cadrul poluanţilor industriali ai apei, interes deosebit prezintă intoxicaţiile cu Pb, Cd, Hg, Cr, As, cianuri, fluoruri, îngrăşăminte chimice, nitriţi, acizi minerali, etc. În ultimii ani se consideră că afecţiunile cardiovasculare ar fi influenţate de duritatea apei şi de prezenţa în apă a unor microelemente ca: Cd, Co, Cu, Ni, Cr, Zn, Mn, F, Si, V:

Poluarea chimică a aerului ca urmare a prezenţei în atmosferă a unor substanţe străine compoziţiei normale a aerului (78% N_2, 21% O_2, 0,92% gaze rare, 0,03% CO_2 şi proporţii variabile de vapori de apă), pot afecta, în funcţie de concentraţie şi timpul de expunere, flora şi fauna şi pot altera mediul de viaţă al omului.

După natura lor, agenţii poluanţi ai aerului sînt grupaţi în *suspensii* sau *aerosoli* şi în *gaze* şi *vapori toxici*. În funcţie de starea de agregare, aerosolii poluanţi pot fi *solizi (pulberi)*, sau *lichizi (ceaţa acidă*, din zonele intens poluate cu SO_2).

Ca surse artificiale de poluare, urmare a activităţii umane, cele mai importante sînt cele rezultate din procese de ardere a combustibililor şi din diverse procese industriale. Astfel prin arderea cărbunilor, fumul conţine, în suspensie (C, Si, Al, Zn, Cd, V, Ni, Se, oxizi de fier), sau în gaze (oxizi de azot, SO_2, CO, HF).

Principalii poluanţi anorganici industriali sînt dependenţi de profilul industriei, după cum urmează:

— *Metalurgia feroasă* elimină în atmosferă: oxizi de fier, Mn, As, Ni, silicaţi, C, fluoruri, CO, SO_2, H_2S, etc.

— *Metalurgia neferoasă* elimină: oxizi de plumb Zn, Cu, Be, Cd, fluoruri, CO, oxizi de azot, SO_2, (HF și fluoruri în cazul industriei aluminiului).

— Industria materialelor de construcție, în funcție de profil, poluează atmosfera cu: fluoruri, silicați, asbest, CO.

— *Industria chimică*, în funcție de profil, poluează atmosfera cu: HF, fluoruri, NO, NO_2 (industria îngrășămintelor chimice), SO_2, H_2SO_4 (industria H_2SO_4), H_2S, CS_2 (industria hîrtiei, vîscoză), HCl, Cl_2 (industria maselor plastice, pesticide, celuloză).

Transporturile auto, sursă majoră de poluare, elimină în atmosferă, foarte aproape de sol, cantități mari de CO, NO, NO_2, Pb.

44.2. IMPLICAȚII BIOLOGICE ȘI MEDICALE ALE COMPUȘILOR ANORGANICI

Efectele directe ale poluanților asupra sănătății populației pot fi *imediate* (însoțite de o creșterea a mortalității și morbidității în boli acute și cronice respiratorii sau cardiovasculare) sau *de lungă durată* (intoxicații cronice, alergii, efecte carcinogene, mutagene și teratogene). În ultima categorie se menționează intoxicațiile profesionale cu plumb *(saturnism)*, beriliu *(berilioză)*, silicați *(silicoză)*, azbest *(azbestoză)*, fluoruri *(fluoroză)*, seleniu *(selenioză)*, precum și poluanții cancerigeni (azbestul, Be, Cr, Co Ni, Se).

În decursul evoluției vieții, natura a selectat din totalul elementelor chimice existente numai 26 elemente esențiale organismelor vii. În ordinea crescîndă a lui *Z*, ele sînt: H, B, C, N, O, F, Na, Mg, Si, P, S, Cl, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Mo, Sn și I.

În ceea ce privește rolul celor 26 elemente esențiale organismelor vii, *un prim grup*, format din C, H, N, O, P, și S, sînt constituienți de bază ai proteinelor, lipidelor, glucidelor și acizilor nucleici.

Un *al doilea grup*, format din cationii Na^+, K^{++}, Ca^{2+} Mg^{2+} și anionii Cl^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, determină proprietățile electrochimice ale materii vii, neutralitatea electrică a fluidelor și celulelor organismelor vii, menținerea volumului corespunzător de lichid al sîngelui și a altor fluide ale organismului. Celulele sînt bogate în K^+ și Mg^{2+}, iar plasma în Na^+ și Ca^{2+}.

Un *al treilea grup* de elemente strict necesare vieții îl constituie metalele tranziționale (Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mn, V, Cr, Mo) precum și Sn, Si, F, I și Se, existente și folosite în cantități foarte mici de ordinul *ppm* sau *ppb*, de unde și denumirea lor de *„microelemente"*, *„elemente în urme"* *„(traces elemnts)"*, *„oligoelemente"*.

Majoritatea lor sînt în componente normale a unor enzime *(metaloenzime)*, iar ionii altora activează multe enzime și participă la o varietate largă de procese metabolice. Unele microelemente (Fe, Cu, V) acționează în transportul oxigenului la nivelul țesuturilor și în respirația celulară, iodul este implicat în structura unor hormoni tiroidieni, Co în sinteza vitaminei B_{12}, Se în sinteza vitaminei E, Fe, Ni, Cu în structura proteinelor de transport, Cr, Ni și Mn sînt prezenți în structura acizilor nucleici, etc.

Dezechilibrul balanței microelementelor, exces sau carență în organism este însoțită de alterarea integrității structurale și funcționale a organismului, punînd în pericol însăși viața. Menționăm astfel ca boli dependente

de elemente: anemia pernicioasă (Co), anemia feriprivă (Fe, Cu), spasmofilii infantile (Mg), toleranță scăzută la glucoză (Cr), carii dentare (F), tulburări de reproducere (Zn, Mn), distrofie musculară (Se), distrofie endemică tireopatică (I), boala lui Wilson (Cu), tetanie (Ca), depresie maniacală (Li), afecțiuni cardiovasculare (Cd, Ni, Cr, Mn, V, Zn, Se, Si, Cu, F), cancer (Be, Cr, Co, Ni, Se, Pb).

Elementele esențiale organismelor vii, sub formă de substanțe medicamentoase sînt componente a multor medicamente, care fac obiectul de studiu al unor discipline de specialitate în cadrul învățămîntului farmaceutic superior, inclusiv a chimiei bioanorganice, în plină dezvoltare, nouă ramură a chimiei coordinative a organismelor vii, adică a biochimiei.

BIBLIOGRAFIE

1. D.A. Andrews. R. J. Kokes. *Notions fundamentales de chimie.* Dunod, Paris, 1968.
2. Barnard A. K. *Theoretical Basis of Inorganic Chemistry.* Mc. Graw-Hill, Publ. Comp. New-York, 1970.
3. Bodie E. Douglas, Darl H., Mc. Daniel. *Concepts and Models of Inorganic Chemistry.* Blaidell Publ. Comp. New-York, 1977
4. Brown D. A., *Comparative Inorganic Chemistry.* Mc.-Graw-Hill, Publ. Comp. New-York 1968
5. Chambers C., Holliday A. K., *Modern Inorganic Chemistry,* An Intermediate Text, Butterworths, 1975
6. Clyde Day Jr., J. Selbin. *Theoretical Inorganic Chemistry,* ed. II. Reinold Book, New-York, 1970
7. Cotton F. A., Wilkinson G.. *Advanced Inorganic Chemistry a Comprehensive Text,* Ed. III, Interscience Publ., New-York, 1972
8. Durrant P. J., Durrant B. *Introduction to Advanced Inorganic Chemistry,* Beceles Longmans, London, 1972
9. Drăgulescu C., Petrovici E. *Introducere în chimia anorganică modernă* ed. Facla, Timişoara, 1973
10. Grecu I., *Chimie anorganică.* Ed. Did. şi Ped., Bucureşti, 1964.
11. Grecu I., *Noţiuni fundamentale de chimie.* Xeros., I.M.F. Cluj-Napoca, 1972
12. Grecu I., *Chimia nemetalelor.* Xeros, I.M.F., Cluj-Napoca, 1972
13. Grecu I., *Chimia metalelor.* Xeros, I.M.F., Cluj-Napoca, 1973.
14. Grecu I., Neamţu M., Enescu L. *Implicaţii biologice şi medicale ale chimiei anorganice.* Ed. Junimea, 1982
15. Heslop R. B., Robinson P. L., *Inorganic Chemistry.* Ed. III, Elsevier Publ., Amsterdam, 1967.
16. Huheey J. E. *Inorganic Chemistry, principles of structure and reactivity.* Harper, Row, Publ., New-York, 1978
17. Iagowski J. J. *Modern inorganic chemistry.* Marcel Dekker, Inc., New-York, 1973.
18. Machay K. M., Machay R. *An introduction to modern Inorganic Chemistry.* Intertext Books, London, 1973
19. Negoiu D. *Tratat de chimie anorganică.* vol.I, II, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1972.
20. Neniţescu C. D. *Chimie generală.* Ed. did. şi ped. Bucureşti, 1979
21. Pannetier G., *Chimie generale.* t. I., Masson ed. Paris, 1962
22. Purcell F. K., Kotz C. J. *Inorganic Chemistry.* N. B. Saunders Comp., Philadelphie, 1977.
23. Spacu P., Brezeanu M. *Chimia combinaţiilor complexe.* Ed. did. şi ped. Bucureşti 1969.
24. Spacu P., Constanţa Gheorghiu, Marta Stan, Maria Brezeanu. *Tratat de chimie anorganică,* vol. III, Ed. Tehnică, 1978

Coli de tipar: 28 Planşe: 2
Format: 16/70×100
Bun de tipar: 21. X. 1982
Ediţia: 1982.
Nr. de plan: 9130

Întreprinderea Poligrafică Cluj
B-dul Lenin nr. 146
Municipiul Cluj-Napoca
Republica Socialistă România
Comanda nr. 192

Perioade	Categorii	Elemente reprezentative									Elemente tranziționale							
		Electronul distinctiv în nivelul cel mai înalt, într-un orbital									Electronul distinctiv în nivelul II după cel mai înalt, într-un orbital							
	Substrat	s		p								d						
		1	2	1	2	3	4	5	6		1	2	3	4	5	6	7	8
1	Strat 1s	1 ⊕ H 1,008	2 ⊕ He 4,003															
2	2s	3 ● Li 6,94	4 ● Be 9,013															
2	2p			5 ⊕ B 10,82	6 ⊕ C 12,011	7 ⊕ N 14,008	8 ⊕ O 16,00	9 ⊕ F 19,00	10 ⊕ Ne 20,183									
3	3s	11 ● Na 22,991	12 ● Mg 24,32															
3	3p			13 ● Al 26,98	14 ⊕ Si 28,09	15 ⊕ P 30,975	16 ⊕ S 32,066	17 ⊕ Cl 35,457	18 ⊕ Ar 39,941									
4	4s	19 ● K 39,10	20 ● Ca 40,08							3d	21 ◑ Sc 44,96	22 ◑ Ti 47,9	23 ◑ V 50,95	24 ◑ Cr 52,01	25 ◑ Mn 54,94	26 ◑ Fe 55,85	27 ◑ Co 58,94	28 ◑ Ni 58,71
4	4p			31 ● Ga 69,72	32 ● Ge 72,60	33 ⊕ As 74,91	34 ⊕ Se 78,96	35 ⊕ Br 79,91	36 ⊕ Kr 83,80									
5	5s	37 ● Rb 85,48	38 ● Sr 87,63							4d	39 ◑ Y 88,92	40 ◑ Zr 91,22	41 ◑ Nb 92,91	42 ◑ Mo 95,95	43 ○ Tc (99)	44 ◑ Ru 101,1	45 ◑ Rh 102,91	46 ◑ Pd 106,4
5	5p			49 ● In 114,82	50 ● Sn 118,7	51 ● Sb 121,76	52 ⊕ Te 127,8	53 ⊕ I 126,91	54 ⊕ Xe 131,30									
6	6s	55 ● Cs 132,91	56 ● Ba 137,36								57 ◑ La 13892							
6										5d	71 ◑ Lu 174,99	72 ◑ Hf 178,5	73 ◑ Ta 180,95	74 ◑ W 183,86	75 ◑ Re 186,22	76 ◑ Os 190,2	77 ◑ Ir 192,2	78 ◑ Pt 195,09
6	6p			81 ● Tl 204,39	82 ● Pb 207,21	83 ● Bi 209,0	84 ● Po (210)	85 ⊕ At (222)	86 ⊕ Rn (222)									
7	7s	87 ● Fr (223)	88 ● Ra (226)							6d	89 ◑ Ac (227)							
Grupe		I a	II a	III a	IV a	V a	VI a	VII a	0		III b	IV b	V b	VI b	VII b	Tranziție b		

LEGENDĂ

- ● Metale din grupe principale
- ◑ Alte metale
- ⊕ Nemetale
- ○ Elemente artificiale

Fig. 2.8. Sistemul periodic al elementelor î

…lemente tranziționale					
…iv în nivelul II după cel mai …t, intr-un orbital					
d					
5	6	7	8	9	10
25 ◑ Mn 54,94	26 ◑ Fe 55,85	27 ◑ Co 58,94	28 ◑ Ni 58,71	29 ◑ Cu 63,54	30 ◑ Zn 65,38
43 ○ Tc (99)	44 ◑ Ru 101,1	45 ◑ Rh 102,91	46 ◑ Pd 106,4	47 ◑ Ag 107,88	48 ◑ Cd 112,41
75 ◑ Re 186,22	76 ◑ Os 190,2	77 ◑ Ir 192,2	78 ◑ Pt 195,09	79 ◑ Au 197,0	80 ◑ Hg 200,61
VII b	Tranziție b			I b	II b

	Elemente rare													
	Electronul distinctiv în nivelul III, după cel mai înalt, într-un orbital													
	f													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	Lantanide													
4f	58 ◑ Ce 140,13	59 ◑ Pr 140,92	60 ◑ Nd 144,27	61 ◑ Pm (147)	62 ◑ Sm 150,35	63 ◑ Eu 152	64 ◑ Gd 157,26	65 ◑ Tb 158,93	66 ◑ Dy 162,51	67 ◑ Ho 164,93	68 ◑ Er 167,27	69 ◑ Tm 168,94	70 ◑ Yb 173,04	71 ◑ Lu 174,99
	Actinide													
	90 ◑ Th 232 05	91 ◑ Pa (231)	92 ◑ U 238 07	93 ○ Np (237)	94 ○ Pu (242)	95 ○ Am (243)	96 ○ Cm (·247)	97 ○ Bk (249)	98 ○ Cf (251)	99 ○ Es (254)	100 ○ Fm (255)	101 ○ Md (256)	102 ○ No (257)	103 ○ Lw (257)
	III c	IV c	V c	VI c	VII c	Tranziție c								

…nul periodic al elementelor în formă electronică.